ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 1

ЯНВАРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 17/I—1958 г. Т-00221 Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. 4
Печ. л. 10,96+1 вкл. Уч.-изд. л. 12,1 Тираж 3200 экз. Заказ 2299

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

В. С. МОЛЧАНОВ и Н. Е. ПРИХИДЬКО

КОРРОЗИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 2. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СОСТАВОМ СТЕКОЛ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ДЕЙСТВИЮ ЩЕЛОЧЕЙ

Все силикатные материалы в той или иной степени подвержены разрушающему действию щелочных растворов. Этот определяется главным образом разрушением с переходом в растворимую форму сложных кремнекислородных радикалов, связанных с металлами в силикаты, а также с переходом в раствор не связанного в соединения кремнезема, присутствующего во многих силикатных продуктах, например в стеклах. Податливость различных форм кремнезема разрушающему действию щелочей находится в зависимости от плотности упаковки атомов в его структурах: чем правильней взаиморасположение и чем выше плотность упаковки, тем медленнее происходит разрушение. Это можно видеть из данных Молчанова и Озерецковской [1], Пике и Хаббарда [2] и авторов настоящей статьи [3], сравнивших скорость растворения в щелочах кристаллического и стеклообразного кварца и некоторых минералов, представляющих различные формы оводненного кремнезема. Наивысшей устойчивостью обладает кристаллический кварц, который может рассматриваться как предельный член данного ряда.

С возрастанием рыхлости структуры (кварцевое стекло), с увеличением степени оводнения (опалы) сопротивление силикатных материалов действию щелочей падает. Так как сложные силикатные стекла можно представить в виде сочетания кремнезема и силикатов, то и различия в их разрушении щелочами можно трактовать с изложенной выше точки зрения. По-видимому, падением плотности упаковки атомов и упрощением состава кремнекислородных радикалов (своеобразная деполимеризация) следует объяснить найденное Молчановым и Озерецковской [1] плавное падение устойчивости к действию щелочей у многокомпонентных стекол по мере уменьшения в них содержания кремнезема. То же было найдено Дуброво и Шмидтом [4] для простых натриевосиликатных стекол. При этом было замечено, что зависимость скорости разрушения щелочами от содержания кремнезема выражается для сложных стекол, содержащих в разнообразных сочетаниях щелочные металлы, барий, свинец, цинк, практически одной и той же кривой [1]. Это показывает главную роль кремнезема по сравнению с другими составными частями, от которых зависит щелочеустойчивость стекла. Но и некоторые другие компоненты оказывают значительное влияние на это свойство. В первую очередь это касается циркония и бериллия. Природные ортосиликаты этих металлов — циркон и фенакит — резко выделяются своей щелочеустойчивостью и кислотоустойчивостью среди других силикатов [5]. В соответствии с этим и у стекол, содержащих цирконий [3, 6], обнаружена очень высокая щелочеустойчивость, превышающая таковую кварцевого стекла. Относительно подобного влияния бериллия пока имеются менее надежные указания в одном из патентов [7].

Ряд элементов, присутствуя в составе силикатов или силикатных стекол, хотя и не оказывает такого исключительного действия, как цирко-

ний, но позволяет сохранить щелочеустойчивость примерно на одном и том же уровне, несмотря на уменьшение в составе доли кремния, заменяемого вводимым металлом. Только при значительных концентрациях добавляемого элемента начинается падение устойчивости. Такое влияние установлено для алюминия работами Китайгородского и Ланде [8] и Дуброво и Шмидта [4]; для титана — исследованиями Саваи и Узидимы [9], а позже — Безбородова и Кисель [10], для цинка — опытами Черняка [11], для кальция — исследованием Безбородова [12]. Имеются указания на большую устойчивость к действию щелочей стекол, содержащих лантан (Гамильтон, Грауэр, Забавский, Ханер [13]). Однако следует заметить, что последняя работа проводилась со стеклами сложными, содержавшими еще и бериллий, в то время как остальные авторы имели дело с более простыми стеклами закономерно меняющегося состава. Влияние некоторых других элементов, наряду с указанными выше, на щелочеустойчивость стекол (магния, бария, свинца, бора, железа, марганца), до известной степени было охарактеризовано еще в классической работе Тернера и Димблеби [14]. Правда, эти авторы изучали главным образом стекла, в которых добавляемый элемент вводился в исходное стекло (состава 80% SiO_2 + 20% Na_2O) не за счет кремния, а за счет натрия, что практически менее интересно *. Тернер и Димблеби отметили особенность поведения бора; для него существует резко выраженная оптимальная концентрация ~10%, считая на борный ангидрид, при которой щелочеустойчивость стекла максимальна. Стекла, содержащие больше или меньше этого количества борного ангидрида, имеют значительно меньшую устойчивость. В весьма смягченной форме такая же закономерность выявлена для бария, большие добавки которого вызывают ухудшение щелочеустойчивости стекла. По-видимому, то же можно было бы наблюдать и для других элементов, но это потребовало бы введения их в стекло в количествах, лежащих далеко за пределами составов практических стекол. При малых же концентрациях изученные Тернером и Димблеби элементы увеличивали щелочеустойчивость двойного стекла, а при средних концентрациях — оставляли ее на одном и том же уровне. Представляло интерес установить, возможна ли замена кремния еще на некоторые элементы без заметного уменьшения щелочеустойчивости получающихся стекол. Эту задачу мы себе и поставили.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы произвели измерение скорости разрушения щелочными растворами силикатных стекол систематически меняющегося состава. Большинство опытов было проведено со стеклами, состав которых можно выразить в виде $(87 - x)\% SiO_2 + x\% RO + 13\% Na_2O$ (здесь и дальше всюду молекулярные проценты). При этом содержание натрия оставалось постоянным, а кремнезем заменялся на 5, 12, 17, 22, 27, 32% окисла двухвалентного металла. В качестве таковых были взяты окислы бериллия, магния, кальция, стронция, бария, цинка, кадмия и свинца**. Бериллиевые стекла удалось сварить прозрачными только с 12, 17, 22% окиси бериллия. В дополнение к этим стеклам был изучен ряд двойных натриевосиликатных стекол, содержащих от 13 до 33% Na_2O. Наконец, на примере стекла типа легкого флинта состава 14% Na_2O, 9% PbO, 77% SiO_2 было изучено влияние замены PbO на TiO_2. Большинство стекол варилось в пламенной печи, в кварцевых тиглях емкостью в 1 или 3 *л*, а двойные натриевые стекла, содержавшие 85,7; 80,0; 66,7% Na_2O, в платиновом тигле в лабораторных

* Присутствие щелочных металлов в стеклах весьма облегчает их варку и выработку. Поэтому на практике стремятся иметь в стекле возможно большее количество щелочных составляющих, какое только допустимо без ухудшения эксплуатационной надежности стеклянных изделий.

** В шихту всех стекол вводилось сверх 100% еще 0,3% As_2O_3 для облегчения обеспузыривания стекломассы.

электропечах. Сырые материалы отвечали требованиям чистоты шихтных реактивов для варки оптических стекол. В конце варки стекломасса для гомогенизации перемешивалась железным крюком или «бурлилась» чуркой; стекломасса, варившаяся в платиновом тигле, перемешивалась платиновой мешалкой. Стекла отливались в плитки, которые проходили отжиг, охлаждаясь в каленице от 450 или 550°. Из плиток нарезались образцы, поверхность которых шлифовалась и полировалась обычными методами.

В качестве разрушающего реактива был применен полунормальный раствор едкого натра. Степень разрушения стекла характеризовалась толщиной слоя, растворенного за 4 *ч* с поверхности $\sim 0{,}5$ *см*^{2} под действием 950 *мл* щелочного раствора, имевшего температуру 90°, при вращении испытуемого образца стекла со скоростью 200 об/мин. Толщина растворенного слоя стекла определялась при помощи интерференционного микроскопа МИИ-1, по величине смещения интерференционных полос на границе разрушенного и неразрушенного участков поверхности стекла. Когда толщина растворившегося слоя составляла больше 8 μ, применяли двойной микроскоп МИС-11. Точность измерений толщины разрушенного слоя $\pm$ 5,0%. Детали методики исследования изложены в нашем первом сообщении [3]. Полученные результаты приведены в табл. 1—3. При рас-

Таблица 1

Толщина растворенного слоя (в микронах) стекол типа $(87-x)SiO_2 \cdot xRO \cdot 13Na_2O$

Молекулярные проценты, *x*	RO							
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CdO	PbO
5	—	1,1	1,3	1,8	1,7	1,5	1,0	1,7
12	0,9	1,4	0,9	2,2	2,0	2,0	1,3	2,0
17	1,0	1,5	1,0	2,3	2,5	2,4	1,3	2,4
22	0,8	1,7	1,0	1,8	2,9	2,7	1,3	3,2
27	—	1,5	1,4	2,3	3,0	2,9	1,4	5,2
32	—	1,9	1,6	2,8	4,5	3,5	1,5	7,2

Таблица 2

Толщина растворенного слоя (в микронах) двойных натриевосиликатных стекол

% SiO_2	87	85,7	84	80	75	66,7
$Na_2O:SiO_2$	1:6,7	1:6	1:5,25	1:4	1:3	1:2
Толщина слоя	1,1	1,3	1,7	3,2	10,9	69

Таблица 3

Толщина растворенного слоя (в микронах) стекол типа $77SiO_2 \cdot (9-x)PbO \cdot xTiO_2 \cdot 14Na_2O$

% TiO_2 в стекле (x)	0	3	6	9
Толщина слоя	2,3	1,3	1,1	1,8

мотрении табл. 1 следует сравнивать приведенные в ней данные с толщиной растворенного слоя «нулевого» стекла, содержащего 13% Na_2O, и начинающего табл. 2.

Несмотря на выпадение отдельных цифр из строгой закономерности, что неизбежно вследствие небольших абсолютных значений толщины растворенного слоя, из-за отступлений фактического состава стекол от заданного синтетического или из-за случайных ошибок, полученные данные позволяют констатировать следующее:

1. В стеклах, содержащих неизменное количество окиси натрия, равное 13%, значительное количество кремнезема (до 22%) может быть заменено окислом любого из исследованных двухвалентных металлов без заметного, с практической точки зрения, изменения щелочеустойчивости стекла. В случае дальнейшего увеличения заменяемых количеств кремнезема наступает постепенно усиливающееся падение устойчивости, причем начинают выявляться различия между действием разных металлов. Например, введение бария и свинца ухудшает щелочеустойчивость заметно сильнее, а кадмия — слабее, чем введение других металлов.

2. Влияние щелочноземельных металлов подчиняется правилу ионного радиуса*: устойчивость стекла уменьшается с увеличением радиуса иона металла, вводимого за счет кремния в стекло. Иными словами, двухвалентные металлы располагаются в порядке вызываемого ими уменьшения устойчивости стекла в ряд: $Be < Mg < Ca < Sr < Ba$. Для пары цинк — кадмий правило ионного радиуса оказывается неприменимым, так как кадмиевые стекла заметно устойчивее цинковых.

3. Двойные натриевосиликатные стекла, содержащие ниже 20% Na_2O, обладают устойчивостью к действию щелочей, вполне соизмеримой с устойчивостью более сложных стекол. Это дает основание считать, что выводы, сделанные выше, сохраняют свою силу и для стекол, содержащих больше натрия, не говоря уже о стеклах, менее богатых щелочами, чем присутствовало в изучавшихся нами стеклах (13%). Учитывая, что падение устойчивости к щелочам тройных стекол начинается при содержании MeO в 22%, можно считать, что вообще все сложные силикатные стекла, за исключением стекол, содержащих бор, будут обладать близкой устойчивостью к действию едких щелочей, если содержание кремнезема в них будет не ниже 65%. При введении в состав стекла таких компонентов, как La, Ce, Li, Ta, придется встретиться скорее со случаями повышения устойчивости.

4. Судя по результатам влияния на устойчивость натриевосвинцовых стекол замены свинца на титан, последний по своему поведению не будет отличаться от других изученных металлов и на него распространяются выводы параграфов 1—3.

ВЫВОДЫ

1. Определением толщины растворенного слоя стекла интерферометрическим методом охарактеризована устойчивость к действию щелочных растворов силикатных стекол типа $(87 - x)\%$; $SiO_2 \cdot x\%\ RO \cdot 13\%\ Na_2O$, где R — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, двойных натриевосиликатных стекол, содержащих от 13 до 33,3 мол. % Na_2O и титансодержащих флинтов.

2. Показано, что, за исключением бериллия, все вводимые в двойное стекло за счет кремния металлы понижают устойчивость стекол к щелочам. Сначала (до 22% RO) это понижение незначительно и стекла по щелочеустойчивости различаются мало. При больших заменах кремния на металл наблюдается заметное падение устойчивости, причем тем большее, чем больше радиус иона вводимого металла (правило ионного радиуса).

* Эта последовательность замечена впервые, по-видимому, Мюллером и Вайнштейн [16] на примере скорости растворения щелочных боратных стекол в воде; она была подтверждена затем в работах школы акад. Гребенщикова для случаев разрушения силикатных стекол плавиковой, соляной кислотами и влагой воздуха [1].

3. Двойные натриевосиликатные стекла достаточно устойчивы до содержания окиси натрия в 20 мол. %. Титан влияет на щелочеустойчивость стекол так же, как и свинец.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
30.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Молчанов и О. С. Молчанова, Труды ГОИ, вып. 146, 1956.
2. R. Pike, D. Hubbard, J. Res. Nat. Bur., Stand., 50, No 2, 87 (1953).
3. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько. Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1151.
4. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 403.
5. А. Г. Бетехтин, Минералогия, Госгеолиздат, М., 1950.
6. О. К. Ботвинкин и Б. В. Тарасов, Стекло и керамика, № 7, 7, (1954).
7. Герм. пат. 710079, по реферату Glas. Techn. Ber. 19, 402 (1941).
8. И. И. Китайгородский и Л. С. Ланде, Сб. «Влияние состава на физико-хим. свойства стекол», Труды Гос. ин-та стекла, М., 1954, стр. 27.
9. I. Sawai, H. Usidima, по реферату Glas. Techn. Ber. 20, 235 (1942).
10. М. А. Безбородов и И. И. Кисель, ДАН, 103, 1073 (1955).
11. М. Г. Черняк, Влияние состава на физ.-хим. свойства стекла (Труды Гос. ин-та стекла), М., 1934, стр. 64.
12. М. А. Безбородов, J. Soc. Glas. Techn. 28, 113 (1944).
13. E. Hamilton, O. Grauer, Z. Zabawsky, C. Hahner, J. Am. Ceram. Soc. 31, № 5, 132 (1948).
14. W. Turner, V. Dimbleby, J. Soc. Glas. Techn., 10, 304 (1926); 12, 52 (1928).
15. H. Wessel, Silikattechnik 3, № 11, 483 (1952).
16. Р. Л. Мюллер и Ц. В. Вайнштейн, ЖФХ 7, № 3, 364 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

Н. А. ТОРОПОВ и *Ф. Я. ГАЛАХОВ*

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3 — SiO_2$

Диаграмма состояния системы $Al_2O_3— SiO_2$, особенно важная для интерпретации ряда физико-химических процессов, протекающих при обжиге, плавлении и кристаллизации различных алюмосиликатных огнеупоров, исследовалась неоднократно. В первом варианте диаграммы состояния системы, опубликованном Шефердом, Ранкиным и Райтом [1] в 1909 г., описывалось одно химическое соединение — аналог природного минерала силлиманита, состава $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ с конгруэнтным плавлением при 1816°.

Отмеченная Райтом неоднородность строения кристаллов синтетического силлиманита, содержащих, как правило, включения стекла, а также отмечавшиеся им же различия в показателях светопреломления между синтетическим и природным силлиманитами, послужили поводом для нового исследования, выполненного Боуэном и Грейгом [2], результаты которого опубликованы в 1924 г. Химическому соединению, образуемому компонентами системы, была придана новая формула $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, и плавление его описывалось как инконгруэнтное. Соединение это, вследствие идентичности его по химическому составу с природным минералом, обнаруженным на острове Мулл в Шотландии, было названо муллитом. На диаграмме состояния таким образом вместо двух эвтектик осталась одна и появилась новая реакционная точка.

1951 г. в процессе изучения трехкомпонентной системы $BaO—Al_2O_3—SiO_2$ мы обнаружили первичную кристаллизацию муллита в области, непосредственно примыкающей к фигуративной точке муллита, что противоречило диаграмме состояния системы $Al_2O_3—SiO_2$ Боуэна и Грейга. Специальным исследованием нами [3] было установлено, что муллит характеризуется конгруэнтным плавлением. В новом варианте диаграммы состояния этой системы был установлен максимум, соответствующий температуре плавления муллита, и эвтектика между муллитом и корундом.

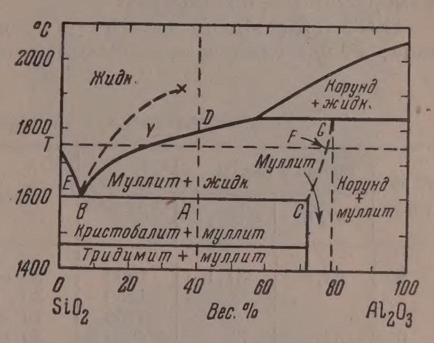
Дальнейшие исследования Будникова, Тресвятского и Кушаковского [4], выполненные методом кривых нагревания и охлаждения, подтвердили конгруэнтный характер плавления муллита.

Барта и Барта [5] производили синтез монокристаллов по методу Вернейля из смесей глинозема и кремнезема, содержащих от 67,69 до 99,69% Al_2O_3. На основании полученных результатов, а также и работ других авторов, они считают, что существуют твердые растворы от состава силлиманита до состава $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, названного ими прагитом. Авторы высказывают свое согласие с нашим представлением о конгруэнтном характере плавления муллита.

Работами Позняка и Грейга [6], а также Руксби и Партриджа [7] рентгенографическим методом было установлено, что муллит может давать с глиноземом твердые растворы. Максимальное содержание глинозема в таком твердом растворе, согласно Руксби и Партриджу, составляет ~77,5%, что соответствует формуле $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Муллит сос-

тава $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ назван этими авторами «α-муллитом», а состава $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ «β-муллитом».

Чирс и Арчибалд [8] на основании результатов рентгенографических работ Позняка и Грейга, а также Руксби и Партриджа по установлению твердых растворов муллита внесли исправление в диаграмму состояния системы Al_2O_3—SiO_2, разработанную Боуэном и Грейгом. Исправленная диаграмма (фиг. 1) показывает ориентировочно положение в системе твердого раствора муллита. Данный вариант диаграммы вызывает серьезные сомнения в его достоверности: во-первых, он противоречит установленному нами факту плавления муллита без разложения и, во-вторых, он не проверен экспериментально путем изучения кристаллизации соответствующих смесей.

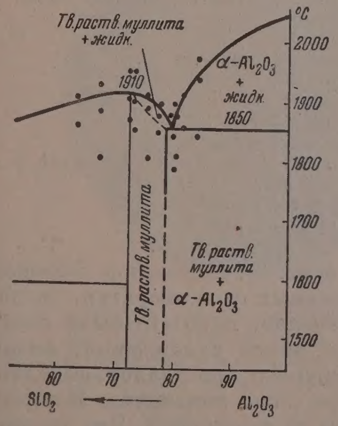


Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 — SiO_2, построенная Чирсом и Арчибалдом

Излагаемые ниже опыты были выполнены с тем, чтобы проверить путем исследования системы существование твердых растворов, границы их распространения и соответствие этих данных с разработанным нами ранее вариантом диаграммы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В 1950 г. одним из нас [9] была сконструирована микропечь с вольфрамовым нагревателем на 2000°. В настоящее время после модернизации в печи достигается температура 2500°; нагревание производится не только в вакууме, но и в инертном газе, и образец может подвергаться закалке. Для измерения температуры служил вольтметр, показывающий напряжение печи, который градуировался по образцам с известной температурой плавления ($CaO \cdot Al_2O_3$ — 1600°; Pt — 1773°; Al_2O_3 — 2050°). За плавлением и другими видимыми изменениями образца наблюдали при помощи зрительной трубки, снабженной насадочной линзой.



Фиг. 2. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 — SiO_2, полученная в настоящем исследовании

Образцы готовились из глинозема, полученного из алюмоаммиачных квасцов, в котором спектроскопически установлено наличие только «следов» примесей, и из порошка горного хрусталя с содержанием SiO_2 99,90%. Смеси смачивались раствором декстрина, прессовались в виде тонких палочек и плавились в электрической дуге.

Исследование проводилось широко известным методом закалки. Образец размером 2—3 *мм*, помещенный на вольфрамовой проволоке, нагревался в печи до полного плавления, и температура повышалась еще на 100—200° для дополнительной гомогенизации и получения однородной жидкой фазы, затем устанавливалась требуемая температура и поддерживалась на достигнутом уровне от 20 *сек* до 10 *мин*, после чего при помощи магнита образец сбрасывался в холодную зону печи. Исключитель-

но большая скорость кристаллизации наших расплавов позволяла ограничиваться весьма короткими выдержками для выделения из расплава кристаллических фаз и развития достаточно крупных кристаллов. Образцы после закалки изучались под микроскопом в полированных шлифах и в иммерсионных препаратах.

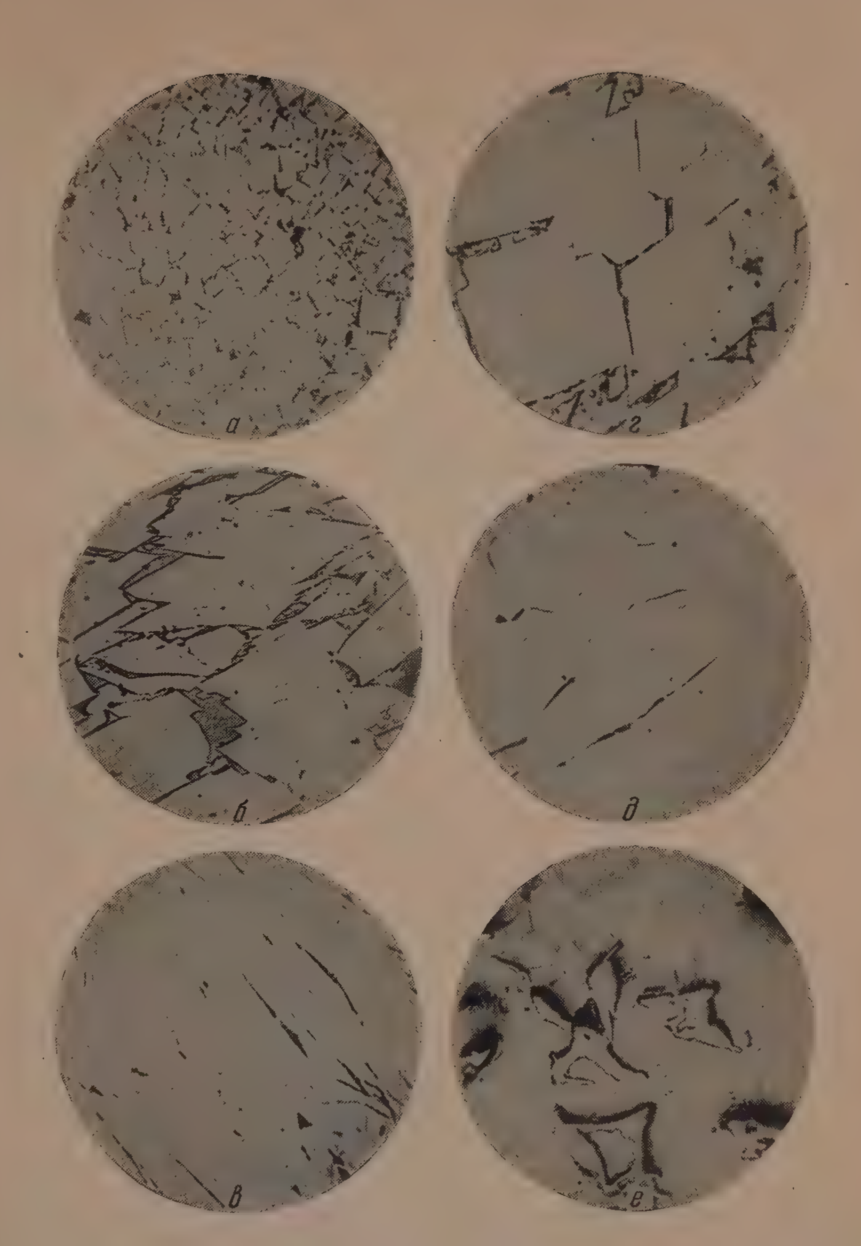
Было изготовлено десять образцов, содержащих от 62 до 83% глинозема. Результаты закалочных опытов, помещенные в таблице, использованы для построения диаграммы состояния (фиг. 2). Вследствие большой скорости кристаллизации в образцах, закаленных от температур, лежащих выше ликвидуса, стекло либо отсутствовало, либо его было очень мало. Однако кристаллы, выделявшиеся во время охлаждения, имели небольшие размеры и легко отличались от крупных кристаллов, выделявшихся во время выдержки при температуре ниже ликвидуса. Поэтому в таблице в графе «фазы» стекло поставлено со звездочкой. Это значит, что фактически жидкая фаза при закалке полностью или частично закристаллизовалась.

Таблица

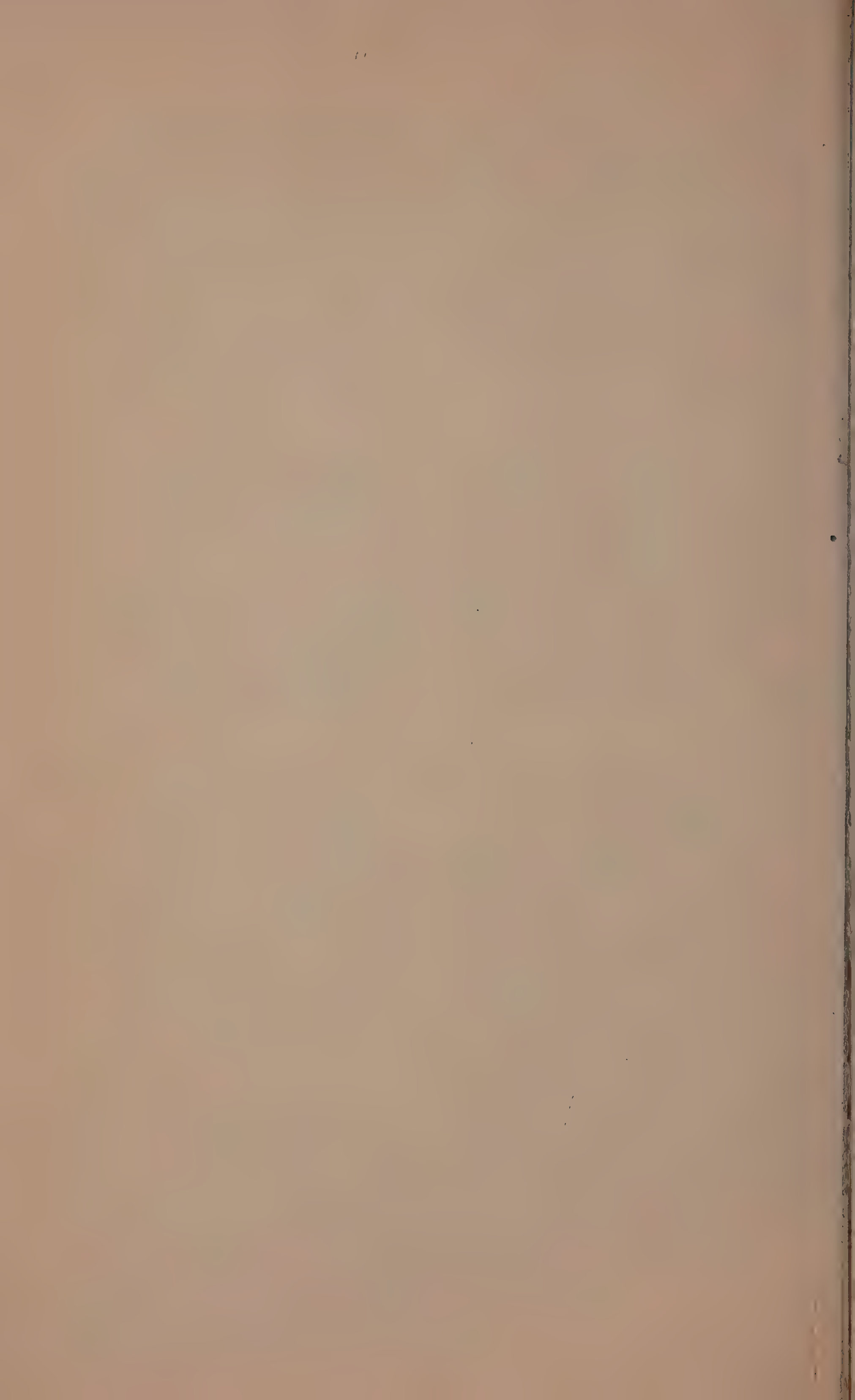
Результаты закалочных опытов по системе $Al_2O_3 — SiO_2$

№ образца	Состав в вес. %		Температура в °C	Время	Фазы
	Al_2O_3	SiO_2			
4	62,9	37,1	1900	30 *сек*	Стекло*
			1850	30 »	Муллит + стекло
			1750	10 *мин*	Муллит + стекло
9	67	33	1920	40 *сек*	Стекло*
			1880	40 »	Муллит + стекло
			1800	2 *мин*	Муллит + стекло
1	71,8	28,2	1940	20 *сек*	Стекло*
			1900	20 »	Муллит + стекло
			1860	20 »	Муллит + стекло
			1750	10 *мин*	Крупный и мелкий муллит + стекло (очень мало)
8	72,3	27,7	1940	30 *сек*	Стекло*
			1900	30 »	Муллит + стекло
			1840	30 »	Муллит + стекло (очень мало)
7	75	25	1900	30 »	Стекло*
			1880	30 »	Муллит + стекло (очень мало)
			1800	30 »	Муллит + стекло (очень мало)
2	77,5	22,5	1890	30 »	Стекло*
			1870	30 »	Муллит + стекло (очень мало)
			1840	30 »	Муллит + стекло (очень мало)
10	79	21	1870	90 »	Стекло*
			1830	30 »	Корунд + муллит +стекло (очень мало)
			1780	40 »	Корунд + муллит + стекло (очень мало)
3	80	20	1890	30 »	Стекло*
			1870	30 »	Корунд + стекло*
			1800	30 »	Корунд + муллит
6	81	19	1900	30 »	Стекло*
			1850	30 »	Корунд + стекло*
			1770	30 »	Корунд + муллит
5	83	17	1970	20 »	Стекло* (очень мелкий корунд + + стекло)
			1940	20 »	Корунд + стекло*
			1830	20 »	Корунд + муллит

Линию солидуса твердого раствора муллита точно установить не удалось вследствие быстрой кристаллизации остаточной жидкости, равновесной с твердой фазой. Здесь невозможно руководствоваться размерами кристаллов, как это производилось при определении ликвидуса. Поэтому солидус твердого раствора показан на диаграмме пунктиром.



Фиг. 3. Микрофотографии шлифов закаленных образцов. Отраженный свет × 410. Состав: Al_2O_3 — 71,8%; SiO_2 — 28,2%; *а* — мелкий муллит, выделившийся в процссее закалки, температура 1940°, 20 *сек*; *б* — крупный муллит, стекло; температура 1900°, 20 *сек* (для полной кристаллизации необходима более длительная выдержка); состав: Al_2O_3 — 77,5%; SiO_2 — 22,5%; *в* — агрегаты мелкого муллита, выделившиеся в процессе закалки, температура 1890°, 30 *сек*; *г* — крупный муллит, стекло, температура 1870°; 30 *сек*, состав: Al_2O_3 — 80%; SiO_2 — 20%; *д* — агрегаты меллкого муллита, выделившиеся в процессе закалки, температура 1890°; 30 *сек*; *е* — корунд, мелкий муллит, выделившийся в процессе закалки; температура 1870°; 30 *сек*.



Линия солидуса корунда установлена по температуре эвтектики между корундом и твердым раствором муллита. Микрофотографии полированных шлифов закаленных образцов показаны на фиг. 3.

Общий вид линии ликвидуса хорошо согласуется с установленным в нашей предыдущей работе [3]. Эвтектика между твердым раствором муллита и корундом имеет состав: Al_2O_3—79 и SiO_2—21%. Найденный предельный состав твердого раствора муллита с глиноземом — 78% Al_2O_3 находится в полном согласии с результатами других исследователей. Смешанных кристаллов между муллитом $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и силлиманитом $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, о существовании которых говорится в работе Барта и Барта, нами не найдено. В пробах 4 (состав силлиманита) и 9 (лежит между муллитом и силлиманитом), закаленных от разных температур, всегда содержалось значительное количество стекла. Это количество стекла примерно соответствует тому, которое получается расчетом из представленной диаграммы состояния системы. Если бы и здесь существовали смешанные кристаллы, то в интервале температур 1600—1830° стекло должно было бы отсутствовать. Мы считаем поэтому, что вопрос существования твердых растворов силлиманит — муллит подлежит дальнейшей экспериментальной проверке.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование по методу отжига и закалки части системы Al_2O_3—SiO_2 с высоким содержанием глинозема.
2. На основании полученных результатов построена новая диаграмма состояния, показывающая положение твердого раствора муллита.
3. Еще раз подтвержден конгруэнтный характер плавления муллита.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
8. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Shepherd, G. A. Rankin, W. Wright, J. Am. Sci. 28, 302 (1909).
2. N. L. Bowen, I. W. Greig, J. Am. Cer. Soc. 7, 238 (1924).
3. Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов, Вопросы петрографии и минералогии, т. 2, Изд. АН СССР, стр. 245, 1953.
4. П. П. Будников, С. Г. Тресвятский и В. И. Кушаковский ДАН, 93, 2, 281 (1953).
5. Р. Барта и Ч. Барта, ЖПХ, № 3 (1956).
6. E. Posnjak, I. W. Greig, J. Am. Cer. Soc. 16, 569 (1933).
7. H. P. Rooksby, I. H. Partridge, J. Soc. Glass. Techn. 23, 338 (1939).
8. E. C. Sheers, W. A. Archibald, Iron Steel 27, 1—2, 26, 61 (1954).
9. Ф. Я. Галахов, Зав. лаб. 2, 254 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

А. А. БАЛАНДИН, Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ, М. П. КОЗИНА и О. Д. УЛЬЯНОВА

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗЕЙ

СООБЩЕНИЕ 1. ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ Sn — C В ТЕТРАМЕТИЛ- И ТЕТРАЭТИЛОЛОВЕ

Знание энергий связей между атомами реагирующих частей молекул и атомами поверхности катализатора имеет большое значение для разрабатываемого в настоящее время на основе мультиплетной теории метода научного подбора катализаторов, призванного заменить устаревшие эмпирические методы изыскания катализаторов [1]. Литературные данные по энергиям связей, которые используются в мультиплетной теории при расчете адсорбционных потенциалов катализаторов, весьма неполны и требуют существенного расширения. В частности, почти совсем отсутствуют сведения по энергиям связей C, H, O, N с элементами, входящими в состав важнейших катализаторов. Поэтому, помимо определения энергий связей кинетическим методом [2], назрела настоятельная необходимость начать систематическое изучение важных для катализа энергий связей и термохимическим путем, т. е. путем экспериментального определения теплот горения соединений, содержащих в молекулах связи, значения энергий которых могут быть использованы в расчетах энергетических барьеров реакций и адсорбционных потенциалов.

Величины энергий связей металл — углерод, особенно ценные в изучении катализа органических соединений над металлическими катализаторами, могут быть получены из теплот горения соответствующих металлоорганических соединений. Однако калориметрические измерения в этой области представляют большие трудности [3, 4], что предъявляет особые требования к технике эксперимента. Для исследования применимости избранной нами методики определения теплот горения к металлоорганическим соединениям нами были измерены теплоты горения двух сравнительно стабильных соединений: тетраметил- и тетраэтилолова. Результаты исследования, помимо методического значения, представляют и самостоятельный интерес, поскольку найденная величина теплоты горения, а следовательно, и энергии связи Sn—C, в случае тетраэтилолова отличается от литературных данных и ближе отвечает закономерному изменению энергий связей в гомологическом ряду металлтетраалкилов [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку при калориметрических определениях энергий связей чистота исходных соединений имеет большое значение, особое внимание уделялось синтезу соединений и очистке исходных препаратов и продуктов.

Синтез тетраалкилолова проводился нами через магнийорганическое соединение по схеме:

$$SnCl_4 + 4AlkMgJ \rightarrow Sn(Alk)_4$$

Вследствие различия литературных данных в деталях синтеза и очистки тетраалкилолова, ниже описана методика получения и очистки этих

продуктов, которая была применена нами на основании критического рассмотрения имеющихся литературных данных [5—12].

Тетраметилолово получено взаимодействием [11] 0,44 *мол* свежеперегнанного $SnCl_4$ (т. кип. 114°) с CH_3MgJ (2,68 *мол* Mg и 2,61 *мол* CH_3J) в 6 *мол* эфира. Раствор CH_3MgJ декантировался с остатков магния [6]. Реакционная смесь после добавления $SnCl_4$ кипятилась 4 *ч*: эфир отгонялся и масса нагревалась 4 *ч* при 140—160°. Полученный эфирный раствор концентрировался и встряхивался с водно-спиртовым раствором KF. Фильтрат промывался водой, сушился над $CaCl_2$ и разгонялся на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Собиралась фракция с т. кип. 76—78° (760 *мм*). Раствор продукта в сухом эфире (1 : 5) обрабатывался сухим аммиаком, осадок отфильтровывался [10], продукт разгонялся на колонке, сушился над P_2O_5 и снова разгонялся. Реакция на галоид была отрицательной [7].

Тетраэтилолово синтезировано [5—7, 11] аналогично тетраметилолову взаимодействием 0,22 *мол* $SnCl_4$ с C_2H_5MgBr (1,50 *мол* C_2H_5Br и 1,52 *мол* Mg). После добавления $SnCl_4$ смесь кипятилась час, большая часть эфира отгонялась и остаток нагревался при 100°. После охлаждения добавлялась половина отогнанного эфира и реакционная масса последовательно разлагалась водой, раствором NH_4Cl и разбавленной HCl. Очистка продукта проводилась аналогично очистке тетраметилолова. Продукт после осушки над P_2O_5 фракционировался с дефлегматором (т. кип. 178—178,5°), затем охлаждался до —120°; осадок отфильтровывался [7], и продукт после осушки над металлическим натрием фракционировался над натрием на колонке: т. кип. 178—178,5° (748 *мм*). Эта фракция еще раз разгонялась на колонке в вакууме, т. кип. 80° (7 *мм*).

Физические константы тетераметил- и тетраэтилолова и частоты линий их спектров комбинационного рассеяния приведены в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1

Физические константы тетраметил- и тетраэтилолова

Вещество	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^t	n_D^t	
$Sn(CH_3)_4$	76 (720) 76—77 (720) 77 (720) 78 (760) 78,3 (740)	1,3138 (0°) 1,29136 (25,5°)	1,4393 (21°) 1,52009 (25,5°)	По литературным данным [6, 11, 12, 13]
	76 (733)	1,2995 (20°)	1,4421 (20°)	По нашим данным
$Sn(C_2H_5)_4$	39,5 (2) 78 (13) 93,5 (26,5) 175 (760) 175—177 (760) 176—177 (749) 176—177 (760)	1,1913 (25°) 1,1916 (25°) 1,1988 (19,7°)	1,4719 (20°) 1,4702 (23°) 1,4696 (25°) 1,4717 (20°) 1,4693 (25°) 1,4724 (19,7°)	По литературным данным [5, 6, 7, 10, 11, 14, 15]
	80 (7) 178—178,5 (748)	1,1953 (20°)	1,4722 (20°)	По нашим данным

Съемка спектров производилась на трехпризменном спектрографе «Штейнхель», осветитель — три лампы ИГАР-2 общей мощностью 1500 W. Экспозиция в обоих случаях равнялась 4 *ч*. Фотопластинки типа II—O Eastman.

Методика измерения теплот горения и конструкция использованной нами калориметрической установки описаны в работах Скуратова с сотрудниками [17]. Тепловое значение калориметрической системы определялось сжиганием эталонной бензойной кислоты (ВИИМ—Ленинград). Изотермическая (20°) теплота горения последней принималась равной

Таблица 2

Спектры комбинационного рассеяния тетраметил- и тетраэтилолова

№ по пор.	Литературные данные для Sn $(CH_3)_4$ (*см*$^{-1}$)			Наши данные (*см*$^{-1}$)*	
	Пай [16]	Зиберт [12]	Липпинкотт [13]	Sn $(CH_3)_4$	Sn $(C_2H_5)_4$
1	152 (7)	151 (10)	150 (10)	146,2 (7)	249,25 (3)
2	262 (4)				480,2 (10)
3	506 (8)	506 (10)	507 (10)	508,78 (10)	506,4 (10)
4	526 (5)	525 (8)	532 (10)	527,9 (10)	594,75 (0)
5		769 (1)	772 (2)	724,56 (0)	717,6 (0)
				780,3 (0)	
6	952 (0)				959,25 (4)
7	1046 (0)		1053 (1)		1014,8 (6)
					1056,5 (0)
8		1197 (10)	1194 (10)	1193,5 (10)	1190,9 (10)
9	1200 (5)		1205 (10)	1200,1 (10)	1241,1 (0)
					1282,95 (0)
10	1262 (0)			1329,8 (1)	1329,8 (1)
					1382,0 (1)
11		1434 (2)	1451 (2)	1402,7 (1)	1423,12 (3)
					1451,2 (4)
12	2915 (3)	2909 (8)	2912 (6)		1466,65 (4)
				2839,0 (1)	2822,0 (0)
13	2979 (2)	2982 (6)	2988 (5)	2872,5 (6)	2870,5 (6)
				2916,0 (7)	2916,0 (7)
				2941,5 (4)	2930,0 (5)
				2980,0 (0)	

* Частоты от 700 *см*$^{-1}$ и ниже могут быть приписаны тетраэдрическим полносимметрическим и деформационным колебаниям. Здесь наиболее интенсивные частоты — 508,78 и 527,9 *см*$^{-1}$ у Sn $(CH_3)_4$ и 480,2 и 506,4 *см*$^{-1}$ у Sn $(C_2H_5)_4$. Двойную линию 959,25—1014,8 *см*$^{-1}$, наблюдаемую только у Sn $(C_2H_5)_4$, можно приписать характеристическому колебанию этильной группы. Линии от 1056,5 до 1382,0 *см*$^{-1}$ можно приписать изгибательным колебаниям группы CH_3 в тетраметилолове и групп CH_2 и CH_3 — в тетраэтилолове. Частоты от 1402,7 до 1466,65 *см*$^{-1}$ — деформационные колебания δ (CH_2) и δ (CH_3); от 2822,0 до 2980,0 *см*$^{-1}$ следует приписать валентным колебаниям ν (CH_2) и ν (CH_3) [соответственно для CH_2-групп Sn $(C_2H_5)_4$ и CH_3-групп Sn $(C_2H_5)_4$ и Sn $(CH_3)_4$].

6324 *кал*$_{15°}$ на 1 *г*. Температура калориметра отсчитывалась с точностью до 0,0003° при помощи высокочувствительного ртутного термометра и специальной оптической трубы. Вещества сжигались в тонкостенных ампулах весом 0,2—0,3 *г*, помещаемых в тонкостенные кварцевые чашечки с крышками (весом не более 1 *г*). Для каждого опыта использовалась новая кварцевая чашечка, так как образовавшаяся SnO_2 плотно приставала к стенкам чашечки. Основной трудностью при сжигании указанных веществ явилось разбрызгивание и неполное их сгорание, что вызывало необходимость проделывать большое число предварительных опытов для выяснения наиболее благоприятных условий сожжения (подбор сорта стекла для изготовления ампул, вес и степень заполнения ампул и т. д.). При вычислении результатов вводились все необходимые поправки: на теплообмен, на теплоту образования HNO_3, на теплоту сгорания воспламеняющего вещества, на неизотермичность процесса горения, а также термометрическая поправка на выступающий столбик ртути. Вес веществ приводился к весу в вакууме. Так как в результате горения образующаяся SnO_2 находится в кристаллическом состоянии, а остальными продуктами являются те же вещества, что и при сгорании органических веществ состава $C_aH_bO_c$, то легко было ввести поправку Уошборна, приводящую экспериментальную величину теплоты горения при начальном давлении в 30 *атм* к давлению в 1 *атм* как для реагирующих веществ, так и для

продуктов реакции. Теплота образования водного раствора HNO_3 из N_2, O_2 и жидкой H_2O принималась равной — 13,81 *ккал/мол*, а теплота горения воспламеняющей железной проволоки принималась равной 1792 *кал/г* [18]. В табл. 3 приведены теплоты горения исследуемых веществ.

Во второй графе табл. 3 приведены изменения энтальпии в килограмм-калориях при процессе изотермического (20°) соединения исследуемых веществ в жидком состоянии с газообразным молекулярным кислородом при давлении в 1 *атм* с образованием в качестве продуктов реакции $SnO_{2(тв)}$, $H_2O_{(ж)}$, $CO_{2(г)}$ и $N_{2(г)}$, так же при давлении в 1 *атм*. Относительная точность измерений (среднее отклонение результатов от среднего арифметического) при наших определениях составляла 0,05%.

Таблица 3

Теплоты горения $Sn(CH_3)_4$ и $Sn(C_2H_5)_4$

Вещество	$-\Delta H^{20}_{(ж)}$ в *ккал/мол*	Теплота испарения в *ккал/мол*	$-\Delta H^{20}_{(г)}$ в *ккал/мол*
Тетраметилолово	905,7	8,2	913,9
Тетраэтилолово	1545,9	11,8	1557,7

В третьей графе табл. 3 приводятся теплоты испарения, которые оценивались по эмпирическому соотношению Клягеса [19]:

$$\lambda_{25} = 5,4 + 0,036\,t,$$

где t — температура кипения в °C. В четвертой графе даны теплоты горения исследуемых веществ, рассчитанные для газообразного состояния.

Чтобы убедиться в том, что в конечном состоянии при сгорании тетраметил- и тетраэтилолова образуется двуокись олова без примеси окиси олова или металлического олова, был проведен рентгеноструктурный анализ продуктов горения* и установлено, что сгорание протекает до двуокиси олова. Значения линий рентгенограммы приведены в табл. 4.

Таблица 4

Данные рентгеноструктурного анализа (Å)

№ по пор.	Продукт горения	Литературные данные (20)		
		SnO_2	SnO	Sn
1	3,36 (8)	3,34 (10)		
2	2,62 (8)	2,64 (6)	2,66 (2,5)	
3	2,34 (5)	2,36 (2)	2,39 (0,5)	
4	2,30 (1)			
5	1,742 (10)	1,75 (6)	1,79 (3)	
6	1,668 (6)	1,67 (1)		1,65 (2)
7	1,619 (1)		1,59 (4)	
8	1,580 (3)	1,58 (0,5)		
9	1,492 (6)	1,49 (1)	1,48 (1,5)	1,48 (2)
10	1,435 (6)	1,435 (1)		1,45 (2)
11	1,407 (6)	1,412 (1,5)		
12	1,319 (5)	1,315 (0,6)		1,33 (0,5)
13	1,211 (10)	1,213 (1)	1,22 (0,5)	
14	1,176 (8)	1,18 (0,2)		1,20 (2)

Полученная нами величина теплоты горения для тетраметилолова в жидком состоянии: $-\Delta H^{20}_{(ж)} = 905,7$ *ккал/мол* близка к величине, полученной Липпинкоттом [13]: $-\Delta H^{25} = 903,5 \pm 10$ *ккал/мол*. Напротив, найденная величина теплоты горения тетраэтилолова 1545,9 *ккал/мол* значительно выше величины, приведенной Норришем [3], — 1523 *ккал/мол*.

---

* Авторы приносят благодарность А. М. Рубинштейну, в лаборатории которого выполнен рентгеноструктурный анализ.

Для строгого расчета теплот образования при стандартной температуре в 25° экспериментальные данные по теплотам горения, относящиеся к 20°, следует привести к 25°. Как показал расчет *, вводимая поправка в теплоты горения лежит в пределах точности наших измерений. Из полученных по теплотам горения данных были рассчитаны стандартные теплоты образования тетраметил- и тетраэтилолова из элементов и из атомов. При этом принимались следующие величины для теплот образования: $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$ и $SnO_{2(кр)}$: $\Delta H^{25}_{CO_2(г)} = 94{,}052$ *ккал / мол*; $\Delta H^{25}_{H_2O\,(ж)} = -68{,}317$ *ккал / мол* и $\Delta H^{25}_{SnO_2\,(тв)} = 138{,}8$ *ккал / мол* и теплот атомизации олова, водорода и графита, соответственно: $\Delta H^{25}_{Sn} = 70$ *ккал / г-атом*; $\Delta H^{25}_{H_2} = 104{,}2$ *ккал / мол*; $\Delta H^{25}_{C} = 138$ *ккал / г-атом*. Первые три величины взяты из таблиц Американского бюро стандартов [22], теплота атомизации олова взята из [23], теплоты атомизации водорода и графита взяты из монографии Коттрелла [4]. Следует указать, что ряд авторов [24] принимает для теплот атомизации углерода значение 171 *ккал / г-атом*. Окончательно этот вопрос еще не решен. Теплоты сублимации взяты нами по Коттреллу, для того, чтобы иметь возможность пользоваться современной системой энергий связей, которую дал этот автор.

Таблица 5

Теплоты образования $Sn(CH_3)_4$ и $Sn(C_2H_5)_4$

Вещество	$-\Delta H^{25}$ из элементов *ккал/мол* (жидкость)	$-\Delta H^{25}$ из элементов *ккал/мол* (газ)	$-\Delta H^{25}_{ат.}$ *ккал/мол* (газ)
Тетраметилолово	19,2	11,0	1260,1
Тетраэтилолово	28,5	16,7	2234,5

В табл. 5 приводятся теплоты образования исследованных веществ из элементов и из атомов. В табл. 6 полученные данные сравниваются с имеющимися в литературе [3] величинами теплот образования тетраалкилолова в жидком состоянии.

Из табл. 6 видно, что если вместо величины теплоты образования тетраэтилолова, найденной ранее [3] и равной 49 *ккал/мол*, подставить величину, полученную в настоящей работе, то разность в теплотах образования гомологов становится закономерной, что позволяет рассматривать наши данные, как более достоверные.

Таблица 6

Сравнение полученных нами теплот образования с имеющимися в литературе

Формула вещества	$-\Delta H^{25}$ в *ккал/мол*		Разность в теплотах образования гомологов	
	литературные данные [3]	наши данные	литературные данные [3]	наши данные
$Sn\ (CH_3)_4$	17	19,2		
$Sn\ (C_2H_5)_4$	49	28,5	32	9
$Sn\ (C_3H_7)_4$	56		7	28
$Sn\ (C_4H_9)_4$	94		38	
$Sn\ (C_5H_{11})_4$	132		38	

Средние энергии связей Sn—C в тетраметил- и тетраэтилолове рассчитывались по аддитивной схеме из теплот образования из атомов, причем принималось, что атомы, входящие в молекулу, находятся в основных, а не в возбужденных состояниях. Энергии связей C—C и C—H принимались, соответственно равными 66,2 и 90,5 *ккал/мол*. При таком расчете величина энергии связи Sn — C в тетраметилолове равна 43,0, а в тетраэтилолове 39,4 *ккал/мол*.

Авторы выражают благодарность С. М. Скуратову за содействие и интерес к этой работе.

---

* Данные по теплоемкостям жидких тетраметил- и тетраэтилолова получены путем экстраполяции данных Стевли [21]: $c_p = 72{,}6$ *кал/мол·град* для тетраметилолова и $c_p = 55{,}0$ *кал/мол.град* для тетраэтилолова.

ВЫВОДЫ

1. Определены теплоты горения тетраметил- и тетраэтилолова, их теплоты образования из элементов и энергии связи Sn—C. Найденные теплоты образования дают более правильную закономерность по гомологическому ряду, чем измеренные прежними исследователями.

2. Показано, что использованная калориметрическая методика пригодна для определения теплот горения металлоорганических соединений с довольно высокой степенью точности. Вместе с тем каждое исследуемое соединение требует специального подхода к методике его сжигания и, следовательно, вызывает необходимость проведения значительного числа предварительных опытов.

3. Определен впервые спектр комбинационного рассеяния тетраэтилолова.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, ЖОХ, 16, 793 (1946).
2. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, ЖФХ 30, 1367, 163 (1956).
3. L. H. Long, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. A 187, 337 (1946)
4. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, И. Л. 1956.
5. P. Pfeiffer, K. Schnurrmann, Ber. 37, 319 (1904).
6. E. Krause, A. V. Grosse, Die Chemie der Metallverbindungen, 1937,
7. L. A. K. Staveley, H. P. Paget, J. Chem. Soc, 1950, 2290.
8. E. Krause, Ber. 51, 1447 (1918).
9. L. A. K. Staveley, J. Chem. Soc. 1917, 1992.
10. G. Grüttner, E. Krause, Ber. 50, 1808 (1917).
11. З. М. Манулкин, ЖОХ 5, 281 (1935); 11, 386 (1941).
12. H. Siebert, Z. anorg. Chem. 263, 82 (1950); 268, 177 (1952).
13. E. R. Lippincott, M. C. Tobin, J. Am. Chem. Soc. 75, 4141 (1953).
14. К. А. Кочешков, ЖОХ 4, 1359 (1934).
15. H. Körschig, Z. Naturforsch. 1, 219 (1946).
16. N. G. Pai, Proc. Roy. Soc. 149, 29 (1935).
17. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и О. Н. Качинская, Уч. зап. МГУ 164, 73 (1953).
18. J. E. Hawkins, W. T. Eriksen, J. Am. Chem. Soc. 76, 2669 (1954).
19. F. Klages, Ber. 82, 358 (1949).
20. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М.—Л., Гос. изд. техн.-теор. лит., 1952.
21. L. A. K. Staveley, J. B. Warren, H. P. Paget, D. J. Dowrick, J. Chem. Soc. 1954, 1992.
22. Select. Values of Chem. Thermod. Prop., Washington, 1952.
23. L. Brewer, R. F. Porter, J. Chem. Phys. 21, 2012 (1953).
24. K. J. Laidler, Canad. J. Chem. 34, № 5, 626 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

А. А. БАЛАНДИН, О. К. БОГДАНОВА, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, М. Б. НЕЙМАН и Е. И. ПОПОВ

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОУГЛЕРОДА ДЛЯ СРАВНЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ БУТАНА И БУТИЛЕНА

В нашей работе [1] по исследованию дегидрогенизации бутан — бутиленовых смесей с применением радиоуглерода C^{14} реакция проводилась на специальном катализаторе в условиях, благоприятных для получения дивинила. Было показано, что последний образуется из бутилена, а бутан в дивинил практически не превращается. Отсюда был сделан вывод, что реакция образования дивинила из бутана обязательно проходит через стадию образования и десорбции бутилена с поверхности и, следовательно, десорбция бутилена не может являться лимитирующей стадией суммарной реакции. Этот вывод можно усилить, если исследовать дегидрогенизацию на другом катализаторе в условиях, благоприятных для дегидрогенизации бутана.

В настоящей работе, во-первых, по данным работы [1], проведен дополнительный расчет соотношения скоростей, в котором скорость образования дивинила из бутана количественно сопоставляется не только со скоростью образования дивинила из бутилена, но и со скоростью образования бутилена из бутана. Во-вторых, нами были поставлены специальные опыты на алюмохромовом катализаторе [2] в условиях, которые благоприятствовали дегидрогенизации бутана, что позволило выяснить рассмотренные выше вопросы дегидрогенизации бутан — бутиленовых смесей на этом катализаторе.

РАСЧЕТ СКОРОСТЕЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ НА ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Рассмотрим следующую схему реакции.

$$\overset{\alpha}{C_4H_{10}} \xrightarrow{w_1} \overset{\beta}{C_4H_8}, \quad C_4H_{10} \xrightarrow{w_2} \underset{\gamma}{C_4H_6}, \quad C_4H_8 \xrightarrow{w_3} C_4H_6 \qquad (1)$$

Ранее нами было показано, что скорость w_2 крайне мала по сравнению с w_3. Чтобы более точно определить, насколько скорость w_2 меньше скорости w_3, воспользуемся величинами удельной активности бутана, бутилена и дивинила из табл. 1 и количеством дивинила (в миллимолях на литр исходного газа) из табл. 2 в работе [1]. По данным этих таблиц составлена фиг. 1. Кривая *1* дает зависимость концентрации дивинила от времени контакта, кривая *2*-изменение удельной активности бутилена. Следующее уравнение

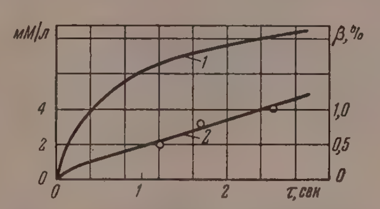
$$\gamma = \frac{1}{\tau}\left[x\int_0^{\tau}\alpha d\tau + (1-x)\int_0^{\tau}\beta d\tau\right] \qquad (2)$$

делает возможным расчет величин удельной активности дивинила в зависимости от времени контакта — τ при различных соотношениях w_2 и w_3.

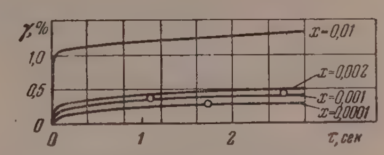
В уравнении (2) α, β и γ — удельные активности бутана, бутилена и дивинила; x — доля дивинила, образующегося из бутана. При допущении, что величина x мало меняется в условиях наших опытов

$$\frac{x}{1-x} = \frac{w_2}{w_3}. \qquad (3)$$

На фиг. 2 кривые дают вычисленные значения γ при $x = 0{,}01$; $0{,}002$; $0{,}001$; $0{,}0001$, что соответствует $w_2/w_3 = 1/100$, $w_2/w_3 = 1/500$ и т. д.; точки дают величины γ из опытов 21—23 табл. 1 работы [1]. Как видно, эти точ-



Фиг. 1. Зависимость концентрации дивинила (*1*) в миллимолях на литр исходного газа и удельной активности бутилена (*2*) от времени контакта в опытах № 24—26 (хромовый катализатор, работа [1]).



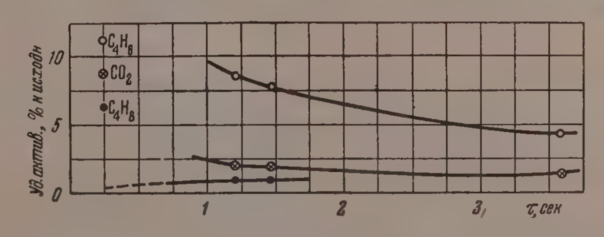
Фиг. 2. Зависимость удельной активности дивинила от времени контакта, рассчитанная по уравнению (*2*) для разных величин x. Точками нанесены экспериментальные данные № 24—26 (работа [1])

ки ложатся около кривой, соответствующей $x = 0{,}001$. Таким образом, скорость образования дивинила из бутилена на 3 порядка больше скорости образования дивинила из бутана. Величины скоростей w_1 (схема I) в интервале времени контакта от 1 до 3 *сек* были вычислены в работе [1] (табл. 3) и в среднем составляют 0,04 *мМ/сек·л*.

Величина скорости w_3 в схеме (1) может быть определена из экспериментальных данных, приведенных в табл. 2 работы [3]. Согласно теории, из схемы (1) получается выражение, определяющее величину w_3 в виде [1, 3]:

$$w_3 = \frac{d\gamma}{d\tau}\,\frac{c_1}{(\gamma - \beta)}. \qquad (4)$$

Величины β, γ, $d\gamma/d\tau$ определяются графически из фиг. 3, составленной по данным табл. 2 работы [3]. Величины концентраций дивинила — c_1



Фиг. 3. Зависимость удельной активности дивинила, углекислого газа и бутилена в опытах с окисно-хромовым катализатором

в миллимолях на литр исходной смеси были даны в табл. 2 работы [1]. Результаты расчета скорости дегидрогенизации бутилена w_3 даны в табл. 1. Из данных таблицы следует, что величина скорости w_3 составляет 2 *мМ/сек·л*. Таким образом получаем соотношение всех трех скоростей схемы (I)

$$w_1 : w_2 : w_3 = 20 : 1 : 1000.$$

Таблица 1

Скорость реакции дегидрогенизации бутилена в миллимолях/сек. литр исходного газа

(опыты 24—26)

τ в *сек*	c_1 в *мМ/л*	γ	β	$\gamma-\beta$	$-\frac{d\gamma}{d\tau}$	w_3
1,0	6,2	9,2	0,75	8,5	3,0	2,2
1,5	7,1	7,7	1,0	6,7	1,7	1,8

Полученное соотношение подтверждает сделанный нами ранее [1] вывод о том, что дивинил образуется практически только из бутилена. Скорость прямого превращения бутана в дивинил в действительности мала не только по сравнению со скоростью превращения бутилена в дивинил, но и по сравнению со скоростью превращения бутана в бутилен и не превышает 5% ее величины.

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ НА АЛЮМОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Для исследования дегидрогенизации бутан — бутиленовых смесей на алюмохромовом катализаторе была несколько изменена методика проведения опытов [1]. Осушенная смесь бутана и бутилена (1:1) поступала из газометра через реометр в реактор с 2 *мл* катализатора. На выходе у реактора был поставлен контактный манометр, который через реле был соединен с каучуковым насосом Патрикеева [4], что давало возможность работать при пониженном давлении. Контактный манометр настраивался на определенное давление, которое поддерживалось во время опыта автоматическим включением и выключением насоса. Во время опыта давление контролировалось ртутным манометром, соединенным с реактором. В остальном методика работы и анализа продуктов была та же, что описана в работе [1].

Дегидрогенизация проводилась при давлении 250±5 *мм* и температуре 600±3°. Получавшийся в результате реакции газ подвергался разгонке на аппарате Подбильняка; анализировалась фракция, содержащая бутан, бутилен и дивинил; содержание дивинила определялось на аппарате Бушмарина, а содержание бутилена и бутана — на видоизмененном аппарате Орса. Для разделения продуктов реакции и определения радиоактивности фракция C_4 подвергалась бромированию, в результате чего бутан выделялся в чистом виде, а бутилен и дивинил — в виде бромидов.

Таблица 2

Количество продуктов реакции в миллимолях на литр исходного газа

Состав исходного газа: бутан —50±1%, бутилен —50±1%, температура 600 ± 3°, давление 250 ± 5 *мм*

№ опытов	31	41	38	40	29	33
τ в *сек*	0,56	0,60	1,05	1,27	1,88	1,94
Вещество	Количество продуктов реакции в *мМ/л*					
C_4H_{10}	21,4	21,0	18,6	18,9	17,2	—
C_4H_8	18,0	16,9	15,7	15,7	15,1	—
C_4H_6	—	3,5	4,1	3,9	6,1	3,9
Углистые отложения на катализаторе	—	1,1	1,33	1,3	2,1	2,2
Сумма	—	42,5	39,7	39,9	40,5	—
В % к исходн.		95,5	89,0	89,5	90,5	—

Как и в предыдущих сообщениях [1, 3], наряду с опытами, в которых применялся меченный радиоуглеродом газ, были проведены опыты с обычными бутаном и бутиленом. Из этих опытов определялось изменение концентраций бутана, бутилена и дивинила в зависимости от объемной скорости (времени контактирования). Результаты этих опытов даны в табл. 2.

Таблица 3

Удельные активности продуктов реакции на 1 *мМ* в процентах к исходной активности

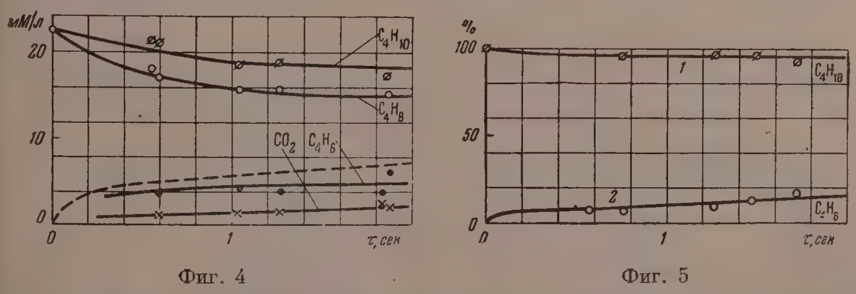
Состав исходной смеси: бутан 50 ± 1 %, бутилен 50 ± 1%, температура $600 \pm 3°$, давление 250 ± 5 *мм*, удельная активность бутана 412 ± 5 *имп/мин·мг* или 100%

№ опытов	35	42	36	43	34	37
τ в *сек*	0,57	0,75	1,26	1,49	1,72	2,69
Продукты	Удельная активность в %					
C_4H_{10}	—	97	97	97	93,5	92,5
C_4H_8	7	—	10	12,4	17,5	12
C_4H_6	6,8	7,2	9,3	13,6	16,5	11,6
Углистые отложения на катализаторе*	11,5	14	19	—	13,0	—

* Углистые отложения даны в миллимолях углеводородов C_4.

Образующиеся на катализаторе углистые отложения после опытов удалялись продувкой сухого и очищенного от углекислого газа воздуха. Получающийся при этом углекислый газ поглощался в U-образной трубке с аскаритом и таким образом определялось количество углерода на катализаторе. В опытах с радиоактивным газом углекислый газ поглощался баритовой водой и определялась активность образовавшегося карбоната бария. В табл. 2 дано количество углеводородов C_4 в миллимолях на 1 *л* смеси, оставшееся на катализаторе в виде углистого отложения.

Удельная радиоактивность бутана, бутилена, дивинила и двуокиси углерода определялась в опытах с применением смеси бутана и бутилена,



Фиг. 4 Фиг. 5

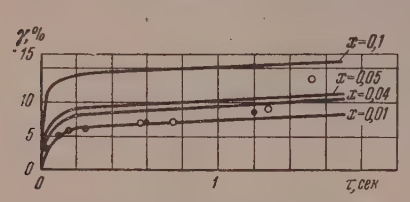
Фиг. 4. Зависимость концентраций бутана, бутилена, дивинила и «углистого отложения» в миллимолях на литр исходного газа от времени контакта, для алюмохромового катализатора. Пунктиром дана сумма концентраций дивинила и «углистого отложения»

Фиг. 5. Зависимость удельной активности бутана (*1*) и бутилена (*2*) от времени контакта в опытах с алюмохромовым катализатором

в которой бутан был помечен радиоуглеродом. Удельная активность исходного меченого бутана составляла 412 ± 5 *имп/мин* на 1 *мг* карбоната бария. Результаты опытов со смесью, содержавшей радиоактивный бутан, даны в табл. 3.

Удельные активности дивинила и бутилена всюду очень близки. Для определения доли превращения бутана в дивинил воспользуемся схемой (I), уравнением (2) и фиг. 4 и 5. На фиг. 4 пунктиром дана кривая суммы накопления дивинила и углистого отложения на катализаторе.

Поскольку в работе [3] был сделан вывод, что углистые отложения образуются главным образом из дивинила, то количество образовавшегося дивинила должно соответствовать именно этой пунктирной кривой. Удельную активность бутилена β находим из фиг. 5. На фиг. 6 дана зависимость удельной активности дивинила от времени контакта, вычисленная по уравнению (2) при значениях $x=0{,}1$; 0,05; 0,04; 0,01. Как видно на фиг. 6, уже при $x=4\%$ удельная активность дивинила γ должна быть заметно больше удельной активности бутилена. Совпадение величин β и γ имеет место только при $x<0{,}04$. Таким образом, на алюмохромовом катализаторе в условиях, благоприятных для дегидрогенизации бутана, дивинил более чем на 96% образуется из бутилена, что означает, что в схеме (I) соотношение скоростей $w_3 : w_2 = 25:1$.



Фиг. 6. Удельная активность дивинила, вычисленная по уравнению (2) для разных x · — удельные активности бутилена (кривая 2, фиг. 4); о — удельные активности ди винила, полученные экспериментально

Если попытаться сравнить скорость w_1 и w_2, воспользовавшись данными табл. 2, 3 и фиг. 4, 5, то окажется, что скорости эти одного порядка. Скорость w_3 по пунктирной кривой фиг. 3 может быть оценена в интервале 0,5—1,5 *сек* величиной 1,6 *мМ/л·сек*, скорость w_1, определенная из выражения $w_1 = \frac{d\beta}{d\tau} \frac{c_2}{(\alpha-\beta)}$ (где α, β — удельные активности бутана и бутилена; c_2 — концентрация бутилена, величина $d\beta/d\tau$ определена по фиг. 1) в том же интервале τ и составляет 1,1 *мМ/л·сек* (табл. 4), тогда скорости w_1, w_3, w_2 относятся как 18 : 25 : 1. Таким образом, отношение $w_1 : w_2$ получается такого же порядка, как для опытов, описанных в первой части настоящей работы.

Применяя результаты работы одного из авторов и Кипермана [5] к данному случаю, имеем, что если константа скорости дегидрогенизации бутилена на поверхности значительно меньше, чем константа скорости десорбции бутилена, водорода и дивинила, то постоянные, входящие в знаменатель кинетического уравнения каталитической дегидрогенизации, являются адсорбционными коэффициентами.

Таблица 4

Величины скорости дегидрогенизации бутана в бутилен, рассчитанные по данным опытов № 34—43

τ в сек	c_2	α—β	$d\beta/d\tau$	w_1
0,5	17,4	90	6,0	1,2
1,0	15,8	87	6,0	1,1
1,5	15,2	84	6,0	1,1
2,0	15,0	80	6,0	1,1

Результаты настоящей работы подкрепляют полученный нами ранее вывод [1], что константа скорости дегидрогенизации много меньше, чем константа скорости десорбции бутилена. Поскольку константы скорости десорбции бутилена, водорода и бутадиена должны быть по величинам приблизительно одного порядка, то констант[а] скорости дегидрогенизации должна быть значительно меньше констан[т] десорбции каждого из рассматриваемых веществ. Тем самым наши опыт[ы] с мечеными атомами доказывают, что в кинетическом уравнении деги[д]рогенизации константы в знаменателе имеют классический смысл ад[]сорбционных коэффициентов.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей на алюмохромовом катализаторе при помощи бутана, меченного радиоуглеродом. Расчетным путем, на основании полученных ранее экспериментальных данных, определено соотношение скоростей дегидрогенизации бутана и бутилена в дивинил на хромовом катализаторе.

2. Показано, что для обоих катализаторов соотношение скоростей дегидрогенизации бутана в бутилен и бутана в дивинил одного порядка и соответствует отношению 20 : 1. В опытах с хромовым катализатором соотношение скоростей образования дивинила из бутана и бутилена составляет 1:1000, а в опытах с алюмо-хромовым катализатором 1:25.

3. Подтверждено, что образование дивинила из бутана происходит через стадию образования бутилена, который, прежде чем претерпеть дальнейшее превращение в дивинил, не менее чем на 95% десорбируется с поверхности в объем.

4. Показано, что константы в знаменателе кинетического уравнения дегидрогенизации представляют собой адсорбционные коэффициенты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 157.
2. R. C. Archibald, B. S. Greensfelder, Ind. Eng. Chem. **37**, 356 (1945).
3. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 270.
4. В. В. Патрикеев, Зав. лаб. № 10, 1269 (1947).
5. А. А. Баландин и С. Л. Киперман, ЖФХ **31**, 139 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

Г. П. БЕЛОНОВСКАЯ, Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Ж. Д. ВАСЮТИНА и М. Н. КУЛАКОВА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

СООБЩЕНИЕ 8. О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЭТИЛЕНДИАМИН И ГИДРОПЕРЕКИСИ

Среди многочисленных окислительно-восстановительных систем, применяемых в настоящее время для инициирования процесса эмульсионной полимеризации, значительное место занимают системы, состоящие из полиэтиленполиаминов, гидроперекисей и солей железа [1—4] и др. В последние годы появились работы, посвященные изучению механизма действия систем указанного типа [5—7]. В этих работах, как и в некоторых других, более ранних, отмечается, что система эффективна только в присутствии солей железа и что роль последних состоит в образовании комплекса с полиамином, легко реагирующего с гидроперекисью с образованием свободных радикалов.

Авторами предусматриваются следующие предположительные схемы механизма действия полиаминных систем:

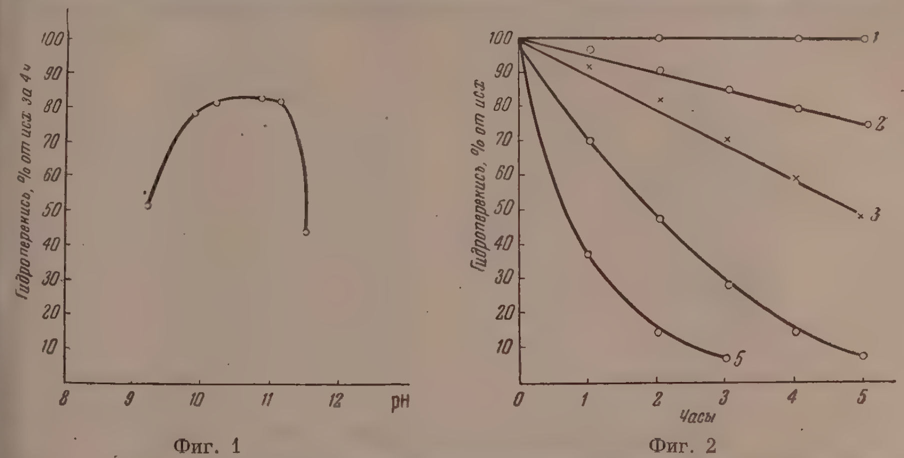
$$1.\ [R'NH_2Fe^{2+}] + ROOH \rightarrow RO\cdot + HO^- + [R'NH_2Fe^{3+}]$$
$$[R'NH_2Fe^{3+}] + HO^- \rightarrow HO\cdot + [R'NH_2Fe^{2+}] \qquad [6,7]$$

$$2.\ [R'NH_2Fe^{2+}] + ROOH \rightarrow RO\cdot + R'NH\cdot + H_2O + Fe^{2+} \qquad [6,8]$$

Схема 1 предполагает каталитическое действие комплекса, состоящего из амина и солей закисного железа; схема 2 предусматривает, что инициирование полимеризации связано с непосредственным взаимодействием амина с перекисью с участием двухвалентного железа. Обе эти схемы не нашли подтверждения в настоящем исследовании.

Кинетика взаимодействия гидроперекиси и этилендиамина в водных средах в присутствии солей железа. Изучение реакции между этилендиамином и гидроперекисью изопропилбензола проводилось в водных растворах при концентрации гидроперекиси и этилендиамина 0,5—1 вес. %. Кинетика реакции характеризовалась расходованием гидроперекиси, концентрация которой определялась йодометрическим методом. Было показано, что изменение pH среды в значительной степени сказывается на скорости взаимодействия этилендиамина с гидроперекисью (фиг. 1); оптимальные значения pH, при которых процесс протекает с максимальной скоростью, лежат в интервале pH 9,9 —11,1. В дальнейшем во всех случаях исследования проводились с системой, имеющей pH 10,3—10,8. Наличие в системе солей железа играет решающую роль для протекания реакции между гидроперекисью и этилендиамином. Из фиг. 2 следует, что добавление лишь 0,05 мол. % пирофосфатного комплекса железа по отношению к гидроперекиси в заметной степени инициирует реакцию при 0°. Как уже указывалось, в большинстве работ предусматривается особая роль реакционноспособного комплекса амина с железом. Нами показано, что порядок смешения компонентов системы оказывает весьма существенное

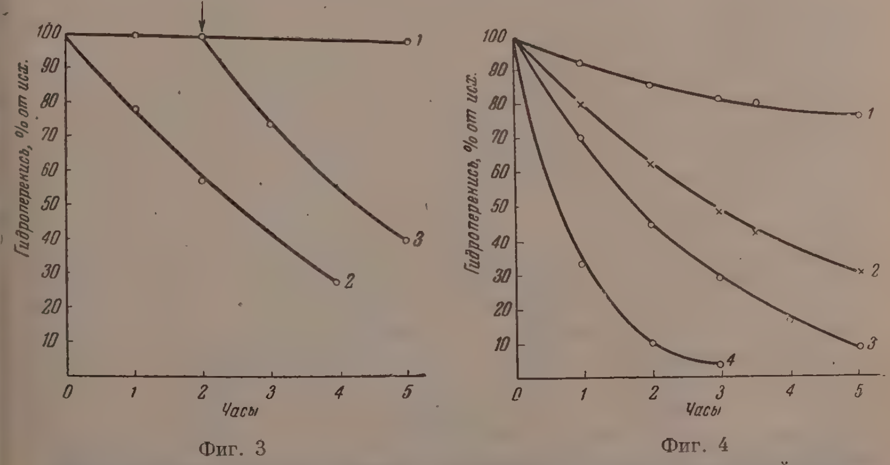
влияние на кинетику их взаимодействия. Как следует из фиг. 3 (кривая *1*), при предварительном приготовлении комплекса этилендиамина с солями железа и последующем введении в систему водного раствора гидроперекиси взаимодействие компонентов при 0° протекает очень медленно,



Фиг. 1 Фиг. 2

Фиг. 1. Влияние pH среды на кинетику взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с этилендиамином при 0°; Fe^{3+} 1 мол. % к гидроперекиси; амин : гидроперекись = 1 : 1 (*мол*)

Фиг. 2. Влияние концентрации пирофосфатного комплекса Fe^{3+} на кинетику взаимодействия гидроперекиси с этилендиамином (амин : гидроперекись = 1 : 1 (*мол*); pH 10,7 — 10,8; 0°; *1* — без железа; *2* — 0,05 мол. % Fe^{3+}; *3* — 0,25 мол. % Fe^{3+}; *4* — 1,0 мол. Fe^{3+}; *5* — 5,0 мол. % Fe^{3+}



Фиг. 3 Фиг. 4

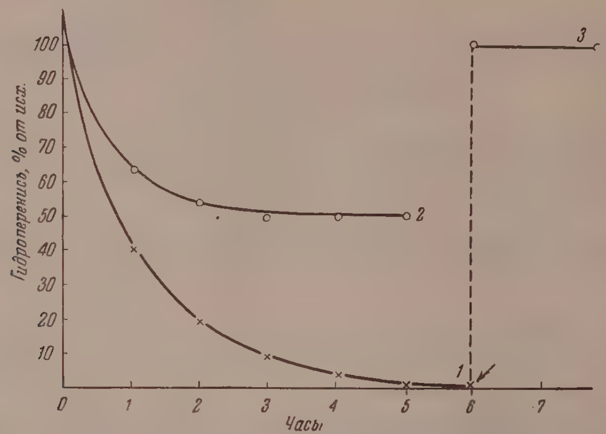
Фиг. 3. Влияние порядка смешения компонентов на кинетику взаимодействия гидроперекиси (гп) изопропилбензола с этилендиамином (эда) [амин : гидроперекись = 1 : 1 (*мол*); 0°; Fe^{3+} — 1 мол. % (к гидроперекиси): *1* — (эда + Fe^{3+}) + гп; *2* — (эда + гп) + Fe^{3+}; (гп + Fe^{3+}) + эда; *3* — дополнительно введено Fe^{3+}

Фиг. 4. Влияние молярных отношений между этилендиамином и гидроперекисью на кинетику их взаимодействия (pH 10,3—11; 0°; Fe^{3+} — 1 мол. % к гидроперекиси) *1* — 1 : 8; *2* — 1 : 2; *3* — 1 : 4; *4* — 1 : 0,25

причем раствор окрашен в устойчивый желтый цвет. В случае же добавления соли железа к водному раствору смеси эквимолекулярных количеств гидроперекиси и этилендиамина или амина к смеси гидроперекиси с солями железа реакция протекает с большой скоростью и раствор окраши-

вается в интенсивный темно-зеленый цвет, переходящий по мере израсходования гидроперекиси в желтый (кривая *2*).

Существенный интерес представляет тот факт, что добавление к малоактивной системе (кривая *1*) новой порции соли железа активирует процесс, и реакция в этом случае протекает также с большой скоростью (кривая *3*).



Фиг. 5. Влияние молярных отношений между этилендиамином и гидроперекисью изопропилбензола (в присутствии метилметакрилата) (20°; pH 10,5): *1* — 1 : 4; *2* — 1 : 8; *3* — дополнительно введена гидроперекись (→)

Приведенные данные убедительно говорят о необходимости одновременного присутствия в системе амина и гидроперекиси в момент образования активного для реакции между ними комплекса с железом.

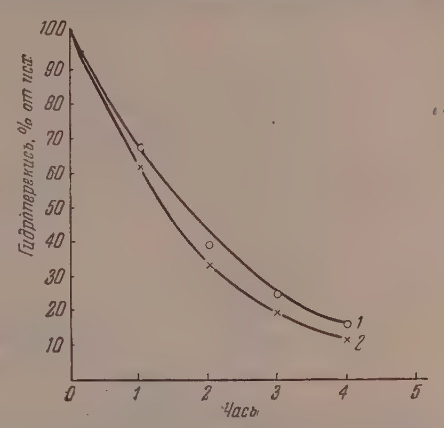
Существенное влияние на кинетику взаимодействия оказывает соотношение между этилендиамином и гидроперекисью, причем скорость процесса значительно возрастает при увеличении молярной доли амина (фиг. 4). При молярных отношениях между этилендиамином и гидроперекисью, равных 1 : 4 (1 *мол* гидроперекиси на 1 атом водорода аминных групп), реакция между ними при 20° в присутствии метилметакрилата практически проходит до конца (фиг. 5, кривая *1*). Как следует из кривой *3*, того же рисунка, при введении в систему дополнительного количества гидроперекиси и пирофосфатного комплекса железа, концентрация гидроперекиси в течение продолжительного времени остается неизменной, что указывает на отсутствие в системе аминов, способных реагировать с гидроперекисью.

Исходя из этих фактов, можно сделать вывод, что этилендиамин и гидроперекись расходуются в стехиометрических соотношениях, вытекающих из непосредственного участия в реакции водородов аминных групп. Участие в реакции H-атомов аминных групп подтверждается также установленным нами фактом, что реакция между тетраэтилэтилендиамином

$$\begin{matrix} C_2H_5 & & & & C_2H_5 \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & N - CH_2 - & CH_2 - N & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ C_2H_5 & & & & C_2H_5 \end{matrix}$$

и гидроперекисью изопропилбензола в присутствии солей железа совершенно не протекает. Последнее подтверждается также тем, что при молярных отношениях между этилендиамином и гидроперекисью 1 : 4 pH раствора снижается с 10,5—11,0 в начале процесса до 7,5—7,0 — в конце. Было показано, что в процессе реакции концентрация первичных аминных групп, определяемая по методу Ван-Сляйка, уменьшается. Так, например,

при соотношении между этилендиамином и гидроперекисью 1 : 4 в отсутствие метилметакрилата концентрация первичных аминных групп уменьшилась на 57% при остаточном содержании гидроперекиси 27%. Полученные результаты противоречат утверждениям Орра и Вильямса [6,7], которые на основании своих исследований приходят к выводу о том, что реакция с гидроперекисью протекает по нулевому порядку в отношении полиаминов и что они, не изменяясь в ходе реакции, служат лишь для защиты закисного железа от окисления. Было показано, что наличие в системе мономера (метилметакрилат) практически не изменяет кинетику реакции при 0° (фиг. 6), что указывает на незначительную роль цепной стадии процесса. Этот факт позволил нам в дальнейшем изучать кинетику взаимодействия компонентов системы при 0° в отсутствие мономера. Было также показано, что наличие в системе кислорода воздуха не оказывает существенного влияния на кинетику процесса.



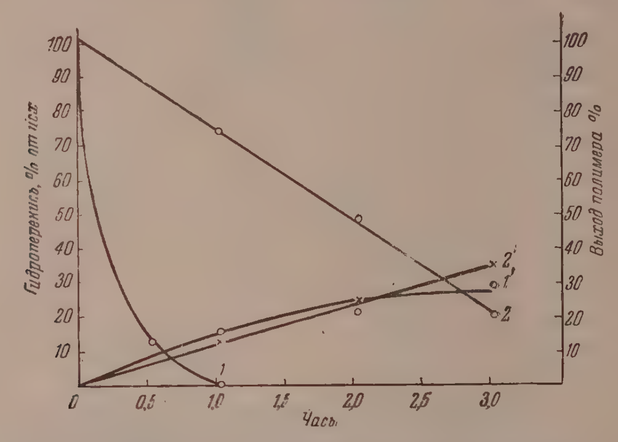
Фиг. 6. Влияние мономера (метилметакрилат) на кинетику взаимодействия гидроперекиси с этилендиамином (0°; Fe^{3+} — 0,5 мол. % к гидроперекиси; амин : гидроперекись = 1 : 1 (*мол*); *1* — без мономера; *2* — в присутствии мономера

Кинетика взаимодействия компонентов в эмульсионных средах и кинетика полимеризации. Для выяснения механизма действия изучаемой системы представлялось необходимым установить связь между кинетикой взаимодействия компонентов системы в водно-эмульсионных средах и кинетикой полимеризации. Предварительно нами было показано, что система, содержащая этилендиамин, гидроперекись третично-бутилизопропилбензола и соли железа, достаточно эффективна для инициирования полимеризации при +5° при применении в качестве эмульгатора парафината калия и при сохранении pH в пределах 11,5—12,1. В указанных условиях за 8—10 *ч* выход сополимера бутадиена со стиролом составляет 60% от теорет.

Изучение реакции взаимодействия проводилось нами в водной эмульсии с применением углеводородной фазы, состоящей из смеси этилбензола и стирола (1 : 1). Выше отмечалось существенное влияние порядка смешения компонентов системы на кинетику их взаимодействия в водных растворах. При изучении влияния этого фактора в условиях эмульсионной полимеризации было показано, что в этом случае наблюдается та же зависимость между порядком введения компонентов системы и кинетикой расходования гидроперекиси в процессе полимеризации (фиг. 7, кривые *1* и *2*). Исходя из представлений об образовании свободных радикалов при взаимодействии гидроперекиси с амином, можно было ожидать, что кинетика полимеризации должна находиться в определенной связи с кинетикой взаимодействия компонентов. Однако, как следует из кривых *1'* и *2'* (фиг. 7), а также из фиг. 8, кинетика полимеризации стирола и смеси дивинила со стиролом при 5° практически не зависит от кинетики распада гидроперекиси. Представляет значительный интерес и тот факт, что процесс полимеризации стирола продолжается и после исчерпывания гидроперекиси (кривые *1* и *1'*, фиг. 7).

Так же, как и в водных растворах, при полимеризации в эмульсии изменение концентрации соли железа влияет на скорость взаимодействия компонентов системы. Распад гидроперекиси и инициирование полимеризации наблюдается под влиянием следов солей железа при проведении про-

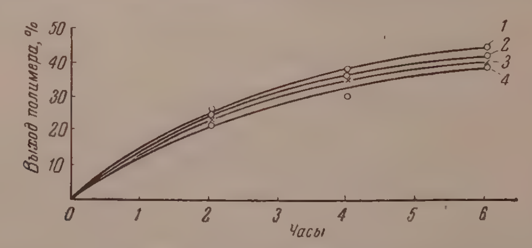
цесса в присутствии парафината калия, приготовленного из перегнанных в вакууме парафиновых кислот. Прибавление к системе незначительных количеств солей железа (0,3 и 0,7 мол. % к гидроперекиси) очень сильно увеличивает скорость распада гидроперекиси (фиг. 9, кривые *1—3*), в то же время не оказывая существенного влияния на кинетику полимериза-



Фиг. 7. Кинетика полимеризации стирола и кинетика взаимодействия компонентов системы (влияние порядка смешения компонентов) (+ 5°; Fe^{3+} — 1 мол. % к гидроперекиси): *1,1'*— (гп + Fe^{3+}) + эда; *2,2'* — (эда + Fe^{3+}) + гп

ции (кривые *1'—3'*). И в этом случае полимеризация продолжается после полного исчерпывания гидроперекиси в растворе.

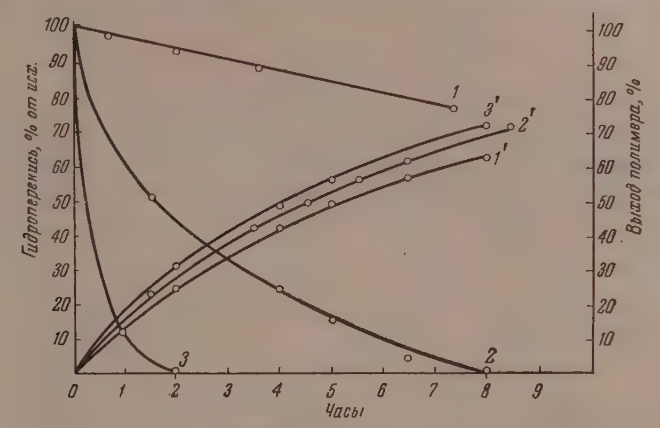
Таким образом, представляется очевидным отсутствие прямой связи между кинетикой взаимодействия компонентов системы и кинетикой полимеризации, характерной для многих окислительно-восстановительных систем, применяемых для инициирования радикальных процессов.



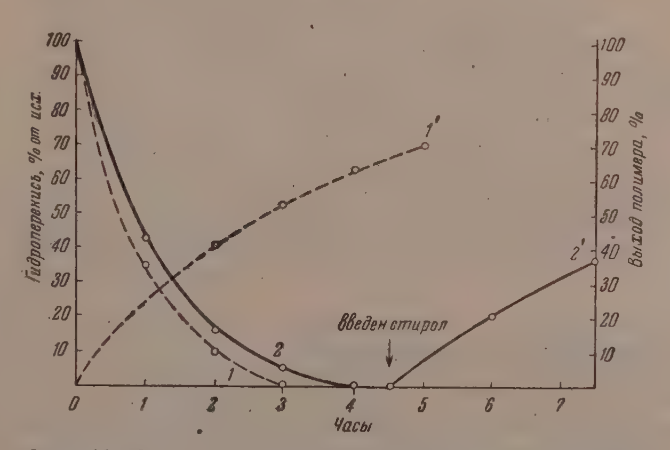
Фиг. 8. Кинетика полимеризации смеси дивинила со стиролом (70 : 30) в зависимости от порядка смешения компонентов [5°; Fe^{3+} — 0,5 мол. % к гидроперекиси]: *1* — (эда + Fe^{3+}) + гп; *2* — (гп + + Fe^{3+}) + эда; *3* — (гп + эда) + Fe^{3+}; *4* — одновременное введение компонентов

Эти факты позволяют придти к заключению, что в результате взаимодействия этилендиамина с гидроперекисью в присутствии солей железа образуются какие-то новые промежуточные соединения, не имеющие характера перекисей, способные тем или иным способом инициировать процесс полимеризации. Этот вывод подтверждается специально проведенными опытами по установлению возможности инициирования полимеризации после полного завершения реакции взаимодействия этилендиамина с гидроперекисью (после полного израсходования последней). В ампулы,

содержащие все компоненты инициирующей системы, с применением в качестве углеводородной фазы этилбензола, после полного израсходования гидроперекиси вводилось необходимое количество стирола. Через определенные промежутки времени в ампулах определялось содержание полистирола. Как следует из фиг. 10, после полного израсходования гидропере-



Фиг. 9. Кинетика полимеризации стирола и кинетика взаимодействия компонентов системы (влияние концентрации соли железа) при 5°: *1,1'* — без дополнительного введения железа; *2,2'* — 0,3 мол.% Fe^{3+} (к гидроперекиси); *3,3'* — 0,7 мол. % Fe^{3+}



Фиг. 10. Связь между распадом компонентов системы и полимеризацией стирола (5°, Fe^{3+} — 1 мол. % к гидроперекиси): *1, 1'* — взаимодействие и полимеризация в системе с мономером; *2* — взаимодействие в модельной системе; *2'* — полимеризация в условиях завершения взаимодействия

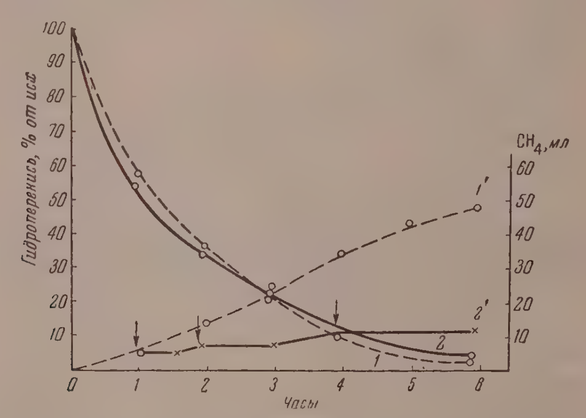
киси полимеризация идет практически с той же скоростью, что и в присутствии всех компонентов инициирующей системы (кривые *1,1'*, фиг. 10).

О механизме действия системы. Выше сделано заключение, что ответственными за инициирование полимеризации должны быть сравнительно устойчивые промежуточные продукты, сохраняющие свою активность при 5° в течение достаточно длительного промежутка времени. О характере этих промежуточных соединений можно судить по составу конечных продуктов, образующихся в результате разложения гидроперекиси в присутствии акцепторов свободных радикалов (мономера) или без них.

При взаимодействии гидроперекиси изопропилбензола с этилендиамином в водных растворах наблюдается выделение газа, количество которого растет с повышением температуры реакции. Анализ газа показал, что он представляет собой метан, образование которого можно представить следующей схемой:

$$C_6H_5 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - O\cdot \rightarrow C_6H_5COCH_3 + CH_3 \rightarrow CH_4$$

При добавлении к раствору небольших количеств метилметакрилата для улавливания промежуточных продуктов реакции — свободных радикалов выделение метана полностью подавляется (фиг. 11), что находится в соответствии с предложенной схемой.



Фиг. 11. Влияние акцептора свободных радикалов (метилметакрилат) на выделение метана в процессе взаимодействия гидроперекиси с этилендиамином (20°; эда: гп = 1 : 1 (*мол*); Fe^{3+}— 0,025 мол.% к гидроперекиси) : *1*, *1'*— распад гидроперекиси и выход CH_4 в отсутствие мономера; *2'*,*2* — выделение CH_4 в присутствии метилметакрилата и распад гидроперекиси; стрелками указано введение метилметакрилата

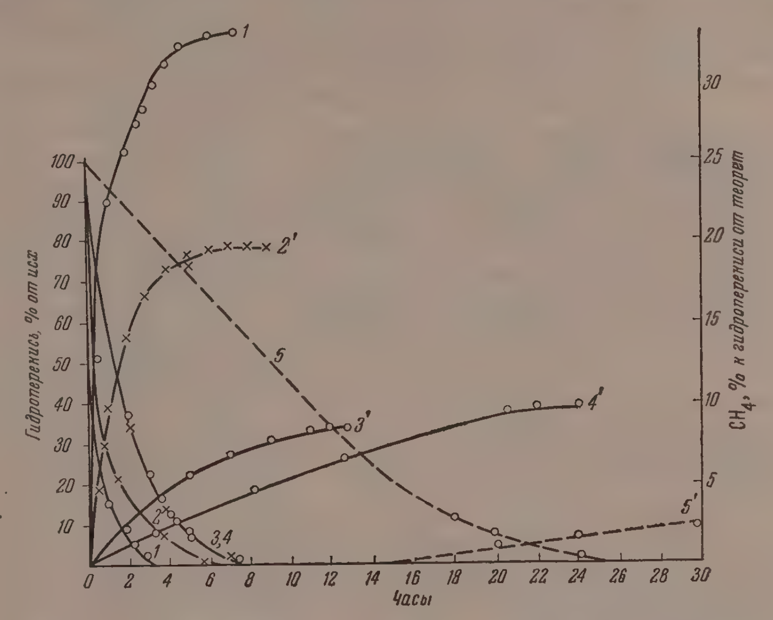
На фиг. 12 приведены данные по кинетике разложения гидроперекиси и выделению метана при температурах от 5 до 70° (фиг. 12). Следует обратить внимание на тот факт, что в случае проведения процесса при высоких температурах (50—70°) выделение метана заканчивается одновременно с исчерпыванием в системе гидроперекиси, в то время как при низкой температуре выделение метана продолжается и после израсходования гидроперекиси в соответствии с сохранением активности системы для инициирования полимеризации.

Исследованием продуктов, образующихся после полного израсходования гидроперекиси при 0, 20, 50 и 70°, было показано, что, в основном, они состоят из ацетофенона и диметилфенилкарбинола, причем их выход мало зависит от температуры процесса и составляет 55—65% от теорет.

Приведенная выше схема образования метана предусматривает эквимолекулярный выход метана и ацетофенона. Между тем выход ацетофенона при низких температурах существенно выше выхода метана. Только при температуре 70° выход метана приближается к выходу ацетофенона.

Представлялось необходимым выяснить, связано ли образование ацетофенона и диметилфенилкарбинола с промежуточными продуктами реакции — свободными радикалами. С этой целью при 0° в условиях, близких к условиям полимеризации, т. е. при молярном соотношении между

этилендиамином и гидроперекисью, равном 5 : 1, в присутствии 0,5 мол. % Fe^{3+} по отношению к гидроперекиси были изучены продукты разложения гидроперекиси в присутствии метилметакрилата и без него.



Фиг. 12. Влияние температуры на кинетику взаимодействия компонентов и кинетику выделения метана [этилендиамин : гидроперекись = =1 : 1 (*мол*); Fe^{3+}— 0,025 мол. % к гидроперекиси; при 0° — 0,05 мол. % к гидроперекиси]: *1,1'*— 70°; *2,2'* — 50°; *3,3'*— 25°; *4,4'*— 20°; *5,5'*— 0°

Сохранение количества ацетофенона в присутствии мономера прямо указывает, что его образование не связано с радикальной стадией процесса. В отличие от ацетофенона выход диметилфенилкарбинола существенно снижается в присутствии метилметакрилата. Следует указать, что повышение молярной доли этилендиамина в смеси приводит к значительному повышению количества диметилфенилкарбинола в реакционной смеси (25—28% вместо 15%), в то время как концентрация ацетофенона остается неизменной (~ 40%). Отметим также, что в этом случае значительно увеличивается количество выделяющегося метана.

Таблица 1

Состав продуктов разложения гидроперекиси при взаимодействии с этилендиамином в водной среде в отсутствие мономера

[этилендиамин : гидроперекись = 1 : 1 (*мол*); Fe^{3+} 0,025 мол. % к гидроперекиси]

Температура опыта в °C	0	20	50	70
Метан, мол. % к гидроперекиси	6,5	10,5	19,1	32,7
Ацетофенон, мол. % к гидроперекиси	40	39	39	46
Диметилфенилкарбинол, мол. % к гидроперекиси	15	15	17	19

Выше было показано, что реакция между компонентами системы сопровождается израсходованием не только гидроперекиси, но и этилендиамина в определенных стехиометрических соотношениях. Принципиально важно было установить, входят ли фрагменты этилендиамина в цепь полимера, что однозначно указывало бы на участие в инициировании полимеризации ради-

кала типа RN˙. С этой целью в гомогенной водной среде при 0 и при 20° были получены полимеры метилметакрилата, в которых определялось содержание азота. Перед определением образцы полиметилметакрилата дважды переосаждались метиловым спиртом из разбавленного ацетонового раствора и сушились до постоянного веса. Молекулярный вес образцов определялся криоскопически (табл. 3).

Таблица 2

Состав продуктов разложения гидроперекиси изопропилбензола при взаимодействии ее с избытком этилендиамина в водных растворах при 0°

[этилендиамин : гидроперекись = 5 : 1 (*мол*); Fe^{3+} (пирофос. компл.) 0,5 мол. % к гидроперекиси]

Условия проведения опыта	Получено ацетофенона в мол. % к гидроперекиси	Получено диметилфенилкарбинола в мол. % к гидроперекиси
Без метилметакрилата	35—40	25—28
В присутствии метилметакрилата	34—40	14—15

Полученные данные показывают на участие в инициировании полимеризации радикалов типа RN˙. Необходимо при этом отметить, что в связи с получением низкомолекулярных продуктов полимеризации примененный нами метод осаждения спиртом не обеспечивал полного выделения полимера, особенно его фракций, обогащенных фрагментами этилендиамина. Возможно, что этим объясняется пониженное против ожидаемого содержание азота в образцах полимеров.

На основании всех приведенных экспериментальных данных представляется возможным дать следующую предположительную схему, объясняющую характер промежуточных стадий реакции и механизм инициирования полимеризации.

$$\left[C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OOH + H_2N-CH_2-CH_2-NH_2\right] \xrightarrow{1} C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-O-NH-CH_2-CH_2-NH_2 + H_2O$$

Комплекс с Fe^{3+}

$$\xrightarrow{6} C_6H_5-CO-CH_3 + NH_2-CH_2-CH_2-NHCH_3$$

$$\xrightarrow[\text{инициирование полимеризации}]{2} C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}O\cdot + NH_2-CH_2-CH_2-NH\cdot$$

$$\xrightarrow{3} C_6H_5COCH_3 + CH_3\cdot \xrightarrow{5} CH_4$$

$$\xrightarrow{4} C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH$$

Образование нестойкого промежуточного соединения (по реакции 1) установлено Гамбаряном, Чалтыкяном и другими [9—12] при взаимодействии перекиси бензоила с алифатическими аминами и предусматривается механизмом действия, предложенным Хорнером и Шленком [13] для вторичных ароматических аминов и перекиси бензоила.

Инициирование полимеризации, по-видимому, связано с распадом по неустойчивой связи — O — N на радикалы типа RO˙ и RN˙ (реакция 2). В отсутствие мономера имеют место реакция 4 — образование диметилфенилкарбинола (реакция радикала RO˙ с амином) и реакции 3—5 — распад RO˙ с образованием ацетофенона и радикала $CH_3^{\cdot}$. Радикальный характер реакций 4 и 5 доказан существенным уменьшением выхода диметилфенилкарбинола и полным подавлением реакции образования метана в присутствии акцептора свободных радикалов — метилметакрилата. Неполное исчезновение диметилфенилкарбинола может быть связано с недостаточной концентрацией в растворе метилметакрилата, ввиду малой его

растворимости в воде. Можно полагать, что основным путем образования ацетофенона, минуя стадию свободных радикалов, является реакция 6.

Результаты работы показывают, что обычная трактовка механизма инициирующего действия окислительно-восстановительных систем в процессе полимеризации в ряде случаев не отражает главного смысла их действия. Как известно, действию окислительно-восстановительных систем в водных средах обычно придают следующий смысл:

1) $ROOH + HA \rightarrow RO^{\cdot} + H_2O + A^{\cdot}$ (где HA — восстановитель);
2) $ROOH + Me^{2+} \rightarrow RO^{\cdot} + HO^{-} + Me^{3+}$

Предполагается, что инициирование цепного процесса полимеризации осуществляется за счет свободных радикалов, возникающих в первом акте взаимодействия перекиси с восстановителем, причем энергетически благоприятствующим фактором является образование воды или ионов.

Настоящим исследованием показано, что в результате первичного окислительно-восстановительного акта возникают не радикалы, а менее устойчивое, чем перекись, соединение, которое далее термически распадается на радикалы. В связи с этим напомним, что к аналогичным выводам пришли Андакушкин, Долгоплоск и Радченко [14], изучавшие механизм действия системы, состоящей из триазенов и различных восстановителей. Системы этого типа положили в свое время начало развитию окислительно-восстановительного инициирования полимеризации. Однако при подробном изучении этого вопроса указанные авторы пришли к заключению, что инициирование полимеризации не связано с окислительно-восстановительным актом, а является следствием образования нового неустойчивого соединения — алкилдиазогидрата, термически распадающегося на свободные радикалы. Не исключена возможность, что аналогичный механизм имеет место и в ряде других окислительно-восстановительных систем.

Таблица 3

№ образца	Молекулярный вес (среднее из 2 определений)	Содержание азота в % (среднее из 2 определений)	Среднее содержание атомов азота на 1 мол. полимера
1	2500	0,3	0,5
2	2080	0,25	0,4
3	1500	0,35	0,5
4	970	0,46	0,3
5	1600	0,42	0,5
6	580	0,76	0,3
7	580	0,75	0,3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение реакции взаимодействия компонентов системы в водных растворах

После введения в прибор водных растворов гидроперекиси изопропилбензола [15] и этилендиамина в среде азота к смеси добавлялось определенное количество пирофосфатного комплекса железа. Этот момент принимался за начало процесса. Гидроперекись определялась йодометрическим методом, примененным ранее для разбавленных водных растворов [16].

При проведении реакции в присутствии метилметакрилата до начала процесса в реакционный сосуд вводился 1 вес. % метилметакрилата, а затем, по мере выпадения полимера, в прибор дополнительно, через определенные промежутки времени, добавлялись порции метилметакрилата.

Изучение реакции взаимодействия в водной эмульсии и кинетика полимеризации. Реакция проводилась в среде азота в ампулах емкостью 40 *мл*, с самозатягивающимися пробками из бутилкаучука. В ампулы, охлажденные льдом, загружались водная и углеводородная фазы, содержащие необходимые компоненты. В качестве водной фазы применялся 3%-ный раствор парафината калия; углеводородная фаза — этилбензол или смесь этилбензола со стиролом (1 : 1). Соотношение фаз углеводородная: водная — 1 : 2. Этилендиамин — 1 вес. % к углеводородам. Гидропе-

рекись — 0,5% к углеводородам. Концентрация соли железа и порядок загрузки компонентов системы варьировались. Недостающий компонент системы (этилендиамин, гидроперекись или соль железа) вводился шприцем после создания устойчивой эмульсии. Момент дозировки его принимался за начало процесса.

Кинетика взаимодействия характеризовалась изменением содержания гидроперекиси. Содержимое ампулы выливалось в колбу с притертой пробкой, добавлялось 50 *мл* ледяной уксусной кислоты и 1,5 *мл* насыщенного раствора йодистого калия. Колба закрывалась пробкой, смоченной раствором KJ, и встряхивалась в течение 40 *мин*. Затем содержимое колбы разбавлялось 100 *мл* воды и в нем титрованием гипосульфитом определялось содержание гидроперекиси. Для определения выхода полимера после разрушения эмульсии углеводородный слой отделялся в делительной воронке и из него метиловым спиртом выделялся полистирол, который промывался спиртом и сушился до постоянного веса.

Полимеризация смеси дивинила со стиролом проводилась в аналогичных условиях.

Для определения диметилфенилкарбинола и ацетофенона 400 *мл* реакционной смеси после полного исчерпывания гидроперекиси трехкратно экстрагировалось кумолом (общее количество кумола 120—150 *мл*). Затем основная масса кумола отгонялась под вакуумом при температуре не выше 40° и в остатке (~ 30 *г*) определялся ацетофенон и диметилфенилкарбинол известным методом [17, 18].

ВЫВОДЫ

1. Изучалась кинетика взаимодействия этилендиамина с гидроперекисью изопропилбензола в водных и в водно-углеводородных средах в присутствии различных количеств солей железа. Установлено отсутствие прямой связи между кинетикой разложения гидроперекиси и кинетикой полимеризации. Установлено, что инициирование полимеризации непосредственно не связано с окислительно-восстановительными реакциями и что процесс протекает после полного разложения гидроперекиси.

2. Изучался состав продуктов разложения гидроперекиси. На основе полученных результатов рассматривается вопрос о механизме действия системы.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
12.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Whitby, N. Wellmann, V. W. Floutz, H. L. Stephens, Ind. Eng. Chem. 42, 3, 445 (1950).
2. R. Spolsky, H. L. Williams, Ind. Eng. Chem. 42, 9, 1847 (1950).
3. W. H. Embry, R. Spolsky, H. L. Williams, Ind. Eng. Chem. 43, 11, 2553 (1951).
4. W. Kern, Macromol. Chem. 1, 209 (1948); 2, 249 (1948).
5. Б. А. Долгоплоск, Д. Ш. Короткина, ЖПХ [в печати, 3 (1958)].
6. R. I. Orr, H. L. Williams, Disc. Faraday Soc. 14, 171 (1953).
7. R. I. Orr, H. L. Williams, J. Am. Chem. Soc. 76, 12, 3321 (1954).
8. L. Horner, Ang. Chem. 62, 359 (1951).
9. С. П. Гамбарян, Ber. 42, 4003 (1909); 58, 1775 (1925).
10. С. П. Гамбарян и А. О. Чалтыкян, Ber. 60, 390 (1927).
11. С. П. Гамбарян и Л. Казарян, ЖОХ 3, 222 (1933).
12. А. О. Чалтыкян, Вопросы кинетики и реакционной способности, 1955, стр. 354.
13. L. Horner, E. Schlenk, Ang. Chem. 61, 411 (1949).
14. В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгоплоск, И. И. Радченко, ЖОХ, 26, 2972 (1956).
15. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem. 16, 1, 113 (1951).
16. Г. П. Белоновсквя, Б. А. Долгоплоск и Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР ОХН 12, 1478 (1956).
17. В. Ф. Поликарпова, Сб. инстр. ВНИИСК № 9516 (1954).
18. В. Ф. Поликарпова и А. И. Каганова, Уточнение к сборн. инструкций контр. ВНИИСК № 9516 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Е. И. ВАСИЛЬЕВА

ГИДРОЛИЗ ПОЛИГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ $CHal_3$ ИЛИ $CCl_2=CH$-ГРУППУ

Гидролиз трихлорметильной и дихлорвинильной группы осуществляется, как известно, действием концентрированной серной кислоты при нагревании. Применение олеума позволяет в ряде случаев провести реакцию при комнатной температуре [1]. Этот способ гидролиза имеет, однако, существенные ограничения. Так, при гидролизе высших α, α, α, ω-тетрахлоралканов концентрированной серной кислотой наблюдалось сильное осмоление, и выход кислот 13-хлортридекановой и 15-хлорпентадекановой составил лишь 42 и 24 % соответственно. Этот способ не применим [2] и для получения α-хлоркарбоновых кислот гидролизом соединений, содержащих CCl_3—CHCl-группу. При гидролизе полихлоруглеводородов, содержащих ароматическое кольцо, в ряде случаев наблюдается сульфирование ядра [3].

Как было показано авторами настоящей статьи [4], при действии дымящей азотной кислоты на предельные полихлоруглеводороды строения $Cl(CH_2)_nCCl_3$, где n — 4, 6, 8, 10 и $Cl(CH_2)_3CHClCCl_3$, также имеет место гидролиз трихлорметильной группы в карбоксильную. Действие азотной кислоты на соединения, содержащие $CCl_2=CH$-группу, проходит сложно и приводит к ряду продуктов [5].

В настоящей работе мы продолжили исследование гидролиза полигалоидуглеводородов под действием азотной и хлорной кислот. Мы показали, что концентрированная азотная кислота применима и для гидролиза CCl_3-группы высших полихлоруглеводородов. В последнем случае гидролиз идет только с дымящей азотной кислотой уд. веса 1,51—1,52. Реакция начинается при комнатной температуре или легком нагревании (~40°), но для ее окончания требуется нагревание реакционной смеси в течение 2—2,5 *ч* при 70—75°. Так, при действии азотной кислоты на α, α, α-трихлоралканы, содержащие 13, 15 и 17 атомов углерода в молекуле*, были получены с удовлетворительными выходами соответствующие карбоновые кислоты.

Следует отметить, что выходы ω-хлорпеларгоновой и ω-хлорундекановой кислот заметно улучшаются по сравнению с описанными ранее [4], если гидролизовать чистые тетрахлоралканы, не содержащие примеси дегидрохлорированных продуктов, и уменьшить время нагревания смеси с концентрированной HNO_3 до 2—2,5 *ч*. Интересно подчеркнуть, что хлор, образующийся в результате окисления азотной кислотой хлористого водорода, выделяющегося при гидролизе CCl_3-группы, хлорирует получаемые кислоты лишь незначительно. Так, например, при гидролизе 1, 1, 1-трихлоргептана азотной кислотой с хорошим выходом получена энантовая кислота, которая после двукратной перегонки совершенно не содержала хлора.

В предыдущей работе [4] нами было показано, что соединения, содержащие хлор в α-положении к трихлорметильной группе, также легко

* Получение этих трихлоралканов реакцией теломеризации этилена и хлороформа, см. [6].

претерпевают гидролиз при нагревании их с дымящей азотной кислотой, однако это требует более высокой температуры (120—125°) и большого избытка азотной кислоты. Мы нашли на примере 1, 1, 5-трихлор-1, 2-дибромпентана, что гидролиз CCl_2Br-группы азотной кислотой проходит бурно уже при комнатной температуре, и α-бром-ω-хлорвалериановая кислота получена с выходом 82%.

Ни серная, ни хлорная кислоты не действуют на CCl_2Br-группу, в α-положении к которой имеется атом галоида. Попытки применять азотную кислоту для гидролиза CCl_2Br-группы на примере 1,1-дихлор-1, 2-дибром-3-фенилпропана не дали положительных результатов, так как наряду с гидролизом этой группы имеет место нитрование и галоидирование ароматического ядра.

Мы нашли, что в отличие от серной и азотной кислот хлорная кислота даже в виде 70%-ного водного раствора способна превращать CCl_3- и $CH{=}CCl_2$-группы в карбоксильную. Однако это превращение проходит в жестких условиях и сопровождается значительным осмолением реакционной смеси. Так, гидролиз хлорной кислотой полихлорпроизводных жирного ряда требует нагревания до 115—130° в течение 3 *ч*. Гидролиз соединений ароматического ряда следует проводить в какой-либо инертной среде, например уксусной кислоты, так как непосредственное действие хлорной кислоты приводит к полному осмолению вещества. Увеличение количества хлорной кислоты до некоторого предела несколько увеличивает выход карбоновых кислот. 60%-ная хлорная кислота также еще гидролизует CCl_3-группу; на $CH{=}CCl_2$-группу 60%-ная хлорная кислота уже не действует. Применение хлорной кислоты позволяет проводить гидролиз полигалоидопроизводных, содержащих ароматическое кольцо без замещения последнего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Гидролиз 1, 1, 1,-трихлоргептана азотной кислотой. 55 *г* 1,1,1-трихлоргептана и 80 *мл* азотной кислоты уд. веса 1,52 сливались и перемешивались в течение 45 *мин* при комнатной температуре, после чего реакционная смесь нагревалась сначала 45 *мин* при 40°, а затем 1,5 *ч* при 55—60°. После разбавления реакционной смеси водой выделившееся масло экстрагировано хлороформом. Кислые продукты из хлороформенного слоя выделены 10%-ным раствором едкого натра. После подкисления щелочного раствора энантовая кислота экстрагирована хлороформом, растворитель отогнан, а остаток перегнан в вакууме. Получены:

Фр. I. до 94° (4 *мм*); 1,3 *г*; n_D^{20} 1,4248

Фр. II. т. кип. 94—95° (4 *мм*); 26,6 *г*; n_D^{20} 1,4260

Фр. III. выше 96° (4 *мм*); 3,4 *г*; n_D^{20} 1,4380

Фракция II перегнана еще раз: получено 20,1 *г* чистой энантовой кислоты, не содержащей хлора (57% от теорет.) с т. пл. 94—95 (4 *мм*); n_D^{20} 1,4248; d_4^{20} 0,9231; найдено *MR* 36,05; вычислено *MR* 36,06 и 4,8 *г* (13,6% от теорет.) энантовой кислоты, содержащей следы хлора (проба по Бельштейну) с т. кип. 95—96° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4250; d_4^{20} 0,9257; найдено *MR* 35,85. Литературные данные для энантовой кислоты: т. кип. 1[illegible] (18 *мм*); $n_D^{18,8}$ 1,4255; $d_4^{18,8}$ 0,9212.

2. Гидролиз 1,1,1,9-тетрахлорнонана азотной кислотой. При смешении 50 *г* тетрахлорнонана и 70 *мл* азотной кислоты уд. веса 1,52 при перемешивании наблюдалось саморазогревание реакционной смеси и выделение газов, которое продолжалось в течение 30 *мин*, после чего реакционная смесь нагревалась еще 2 *ч* при 60—70°. Выпавшее масло, полученное при разбавлении реакционной смеси водой, экстрагировано

HCl$_3$. Хлороформенный раствор промыт водой и высушен над $CaCl_2$. лороформ отогнан, а остаток перегнан в вакууме. Получено:

Фр. I, до 140° (3 *мм*); 2,4 *г*; n_D^{20} 1,4609

Фр. II, т. кип. 141—150° (3 *мм*); 29,0 *г*; n_D^{20} 1,4619

После повторной перегонки фракции II получено 26,8 *г* ω-хлорнонаовой кислоты с т. кип. 136—140° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4619; d_4^{20} 1,0614; найно *MR* 49,80; вычислено *MR* 50,16; выход 74% от теорет.

3. Гидролиз 1, 1, 1, 11-тетрахлорундекана азотной кислотой. Гидроиз 15 *г* тетрахлорундекана проводится, как описано выше. При разнке хлорундекановой кислоты получены следующие фракции:

Фр. I, до 155° (3 *мм*); 0,5 *г*; n_D^{20} 1,4580

Фр. II, т. кип. 155—163° (3 *мм*); 1,0 *г*

Фр. III, т. кип. 165—168° (3 *мм*); 8,68 *г*

ракции II и III закристаллизовались. Фракция III представляетсой 11-хлорундекановую кислоту. Выход 77% от теорет. После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 38—39°. Литературные нные [2]: т. пл. 41—42°. Фракция II, как установлено титрованием елочью, содержит 85% хлорундекановой кислоты.

4. Гидролиз 1, 1, 1-трихлортридекана азотной кислотой. 10,1 *г* триюртридекана и 25 *мл* азотной кислоты уд. веса 1,52 нагревались после кончания саморазогревания 2,5 *ч* при 85—90°. После разбавления вой и охлаждения реакционной смеси органический слой закристаллиовался. После перекристаллизации из ацетона получено 4,68 *г* тридеановой кислоты с т. пл. 30—32°; выход 61,6% от теорет. После двух пекристаллизаций из петролейного эфира т. пл. 39°; хлора не содержит. итературные данные [8]: т. пл. 39°; [9], 41°. Анилид, приготовленный из элученной кислоты, имеет т. пл. 78° (из метанола)

Найдено %: С 78,66; 78,70; Н 10,65; 10,68
$C_{19}H_{31}ON$. Вычислено %: С 78,83; Н 10,79

5. Гидролиз 1, 1, 1-трихлорпентадекана азотной кислотой. Гидролиз) *г* трихлорпентадекана был проведен 25 *мл* HNO_3 уд. веса 1,52, как писано в опыте 2. Получено 7,41 *г* сырой пентадекановой кислоты с пл. 33—35°. После обработки осадка холодным ацетоном осталось 5,09 *г* ислоты (66,6% от теорет.) с т. пл. 40—43°. После перекристаллизации з петролейного эфира т. пл. 51—52°; хлора не содержит. Литературые данные [10]: т. пл. 50°; [11] 52°. Анилид, приготовленный из данной ислоты, имеет т. пл. 85°.

Найдено %: С 79,18; 79,25; Н 11,17; 11,10
$C_{21}H_{35}ON$. Вычислено %: С 79,43; Н 11,11

6. Гидролиз 1, 1, 1-трихлоргептадекана азотной кислотой. 8,5 *г* рихлоргептадекана и 20 *мл* HNO_3 уд. веса 1,52 нагревались 3 *ч* при темературе 60—65°. Дальнейшая обработка такая же, как описано в опыте . После перекристаллизации из абсолютного спирта выделено 2,21 *г* ислоты с т. пл. 45—50°. Из маточника выделено еще 0,42 *г* кислоты с пл. 56°. Общий выход 40% от теорет. После повторной перекристаллиации из петролейного эфира т. пл. 61°; хлора не содержит. Литературые данные для гептадекановой кислоты [12]: т. пл. 60—61°; [13] 62°. нилид гептадекановой кислоты имеет т. пл. 88°

Найдено %: С 79,62; 79,50; Н 11,54; 11,55
$C_{23}H_{39}ON$. Вычислено %: С 79,94; Н 11,37

7. Гидролиз 1,1,5-трихлор-1,2-дибромпентана азотной кислотой. При мешении 20 *г* 1,1,5-трихлор-1,2-дибромпентана и 30 *мл* азотной кисло-

ты уд. веса 1,52 реакция проходит очень бурно (требуется периодическое охлаждение смеси). Затем реакционная смесь нагрета 0,5 *ч* при 55—60°. Получено 10,8 *г* (82% от теорет.) α-бром-ω-хлорвалериановой кислоты с т. кип. 136—137° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,6317; найдено *MR* 39,30; вычислено *MR* 39,45. Литературные данные [14]: т. кип. 126° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5068; d_4^{20} 1,6307.

8. **Гидролиз 1,1,1,7-тетрахлоргептана хлорной кислотой.** 30 *г* тетрахлоргептана нагревались 2 *ч* при 115—120° с 40 *мл* 70%-ной хлорной кислоты. Полученная темная реакционная смесь при охлаждении разбавлена водой. Дальнейшая обработка, как описано в опыте 1. Получено 11,9 *г* (57% от теорет.) ω-хлорэнантовой кислоты с т. кип. 130—131° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,1016; найдено *MR* 40,78; вычислено *MR* 40,93. Литературные данные для ω-хлорэнантовой кислоты [15]: n_D^{25} 1,4550; d_4^{25} 1,0916.

9. **Гидролиз 1,1,5-трихлорпентена-1 хлорной кислотой.** 20 *г* трихлорпентена и 20 *мл* 70%-ной хлорной кислоты нагревались при 115—120° 2 *ч*. После обработки, как описано в опыте 1, получено 8,8 *г* δ-хлорвалериановой кислоты (56% от теорет.) с т. кип. 105—106° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4569; d_4^{20} 1,1806; найдено *MR* 31,50; вычислено *MR* 31,69. Литературные данные [15]: т. кип. 122—124° (8 *мм*); n_D^{25} 1,4525; d_4^{25} 1,1667.

10. **Гидролиз 1, 1, 7-трихлоргептена-1 хлорной кислотой.** 20 *г* трихлоргептена и 25 *мл* 70%-ной хлорной кислоты нагревались 2 *ч* при 125—130°. После обработки, как описано в опыте 9, получено 8,9 *г* (64% от теорет.) ω-хлорэнантовой кислоты с т. кип. 123—125° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4581; d_4^{20} 1,020.

11. **Гидролиз 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 хлорной кислотой.** 15 *г* 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 и 25 *мл* хлорной кислоты в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты нагревались 4 *ч* при 130°. После обработки, как описано в опыте 1, получено 3,0 *г* (25% от теорет., 46% на вступивший в реакцию) гидрокоричной кислоты с т. кип. 127—128° (3 *мм*). При незначительном охлаждении перегнанная гидрокоричная кислота закристаллизовалась. После перекристаллизации из воды т. пл. 46—46,5°. Смешанная проба с заведомым образцом гидрокоричной кислоты не показала депрессии температуры плавления. Из хлороформенного раствора получено обратно 6,9 *г* исходного 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 с т. кип. 85° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5499.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен гидролиз ряда α, α, α-трихлор- и α,α,α,ω-тетрахлоралканов азотной кислотой уд. веса 1,51—1,52 при нагревании.

2. Показано, что высшие трихлор- и тетрахлоралканы с числом атомов углерода в молекуле 11, 13, 15, 17 гладко гидролизуются азотной кислотой с образованием соответствующих карбоновых или ω-хлоркарбоновых кислот с тем же числом атомов углерода в молекуле.

3. Гидролиз жирных соединений, содержащих $CHBr—CCl_2Br$-группировку, проходит под действием азотной кислоты уд. веса 1,52 при комнатной температуре с образованием с высоким выходом соответствующих α-бромкарбоновых кислот. Концентрированная серная или 70%-ная хлорная кислота не гидролизуют соединений указанного строения.

4. Хлорная кислота (70%-ная) гидролизует как жирные, так и ароматические соединения, содержащие CCl_3- или $CCl_2{=}CH$-группу, в соответствующие карбоновые кислоты. Реакция проходит в сравнительно жестких условиях (115—130°) и сопровождается значительным осмолением.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14. VII 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Roedig, E. Degeuer, Ber. 86, 1469 (1953).
2. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 224.
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 993.
4. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, ДАН 100, № 1, 85.
5. Л. И. Захаркин. Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1064.
6. А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карептян и Р. Х. Фрейдлина, ДАН, 109, № 4, 791 (1956).
7. A. Vogel, J. Chem. Soc. 1929, 729.
8. S. Posternak, C. r. 162, 946 (1916).
9. M. Bougault, C. Charaux, C. r. 153, 881 (1911).
10. S. Skraup, E. Schwamberger, Ann. 462, 155 (1928).
11. R. Majima, J. Nakamura, Ber. 46, 4095 (1913).
12. H. le Sueur, J. Chem. Soc. 85, 836 (1904).
13. F. Francis, S. Piper, T. Malkin, Proc. Roy. Soc. (A), 128, 217 (1930).
14. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 451.
15. R. Joyce, W. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc. 70, 2529 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Ф. К. ВЕЛИЧКО

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИХЛОРМЕТИЛЬНЫХ И γ,γ-ДИХЛОРАЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ

Занимаясь в последние годы изучением химических превращений трихлорметильной и несимметричной дихлорвинильной групп в полихлоруглеводородах и родственных соединениях*, мы сочли интересным найти также способ синтеза и изучить свойства ртутноорганических соединений, содержащих указанные группы. Эти соединения могли бы, в частности, быть использованы для получения других элементоорганических соединений этого типа. Интересным является также изучение свойств радикалов $CCl_3^{\cdot}$ и $CCl_2=CHCH_2^{\cdot}$, генерированных распадом ртутноорганических соединений указанного строения (ср., например [2]).

Следует отметить, что в то время как ртутноорганические соединения, содержащие трифторметильную группу, удалось получить [3], попытки синтеза трихлорметильных соединений были до сих пор безуспешны. Так, Караш и Ставли [4], при термическом декарбоксилировании трихлорацетата ртути получили каломель вместо ожидаемой бистрихлорметилртути. Неудачной оказалась и попытка получения хлористой трихлорметилртути из четыреххлористого углерода и ртути при освещении ультрафиолетовым светом [5].

Синтезированные Эмелеусом и Хазельдине [3] трифторметилмеркургалогениды, а также бистрифторметилртуть обладают рядом свойств, сближающих их с неорганическими солями ртути; они растворяются в воде, и их водные растворы электропроводны. При действии обычных симметризующих средств (KJ, Na/Hg, $Na_2S_2O_3$) трифторметилмеркургалогениды не дают бистрифторметилртути, а разлагаются с выделением фтороформа. По-видимому, трифторметильные соединения ртути способны, подобно $HgCl_2$, присоединяться по двойной связи. Так, Хазельдине [6] отмечает, что при 180° облучение УФ-светом смеси CF_3J и C_2H_4 в присутствии ртути дает $CF_3CH_2CH_2HgJ$, правда, с ничтожным выходом.

Ни один представитель γ,γ-дигалоидаллильных ртутноорганических соединений не описан до настоящего времени в литературе.

Энергичным перемешиванием смеси CCl_3Br и ртути при освещении ртутной лампой ПРК-4 уже на холоду, а лучше при нагревании до 70—80° была получена бромистая трихлорметилртуть с выходом до 41%. Прибавление в реакционную смесь небольшого количества азодинитрила бисизомасляной кислоты увеличивает выход CCl_3HgBr. Без облучения реакция при обычной температуре не идет, при нагревании до 70—80° в присутствии азодинитрила бисизомасляной кислоты выход CCl_3HgBr составляет всего 7,3%. Однако при проведении реакции в кварцевой пробирке сочетание облучения, нагревания и добавки катализатора сильно увеличивает количество побочно образующихся полимерных и неорганических соединений ртути, что неблагоприятно отражается на выходе бромистой трихлорметилртути.

* Обзор этих работ смотри [1].

Действием на CCl_3HgBr влажной окиси серебра был получен трихлорметилмеркургидроксид. При подкислении спиртового раствора этого соединения 2 N HCl или HJ с последующим разбавлением водой осаждаются CCl_3HgCl и CCl_3HgJ*. Осаждение CCl_3HgCl неполно, ввиду заметной растворимости этого соединения в воде. CCl_3HgCl и CCl_3HgBr вполне устойчивы и не разлагаются при хранении, CCl_3HgJ выделяет постепенно HgJ_2, особенно на свету. Трихлорметилмеркургалогениды дают комплексы с пиридином. В случае CCl_3HgJ пиридиновый комплекс неустойчив и при хранении быстро разлагается.

Взаимодействие CCl_3HgBr с $(C_6H_5)_2SnCl_2$ протекает по разным направлениям в зависимости от количества взятой в реакцию щелочи. При стехиометрическом отношении реагентов в соответствии с уравнением (1) была получена трихлорметилфенилртуть

$$2CCl_3HgBr + (C_6H_5)_2SnCl_2 + 6NaOH \rightarrow 2C_6H_5HgCCl_3 + + Na_2SnO_3 + 2NaCl + 2NaBr + 3H_2O; \quad (1)$$

при двукратном избытке щелочи образуется дифенилртуть. С раствором HCl в метиловом спирте трихлорметилфенилртуть образует C_6H_5HgCl с количественным выходом, что указывает на большую относительную электроотрицательность трихлорметильной группы по сравнению с фенильной.

Попытка синтезировать трихлорметилфенилртуть фотохимическим декарбоксилированием $C_6H_5HgOCOCCl_3$ не удалась. После восьмичасового облучения УФ-светом раствора $C_6H_5HgOCOCCl_3$ в метиловом спирте из реакционной смеси была выделена хлористая фенилртуть наряду с непрореагировавшим $C_6H_5HgOCOCCl_3$.

При действии на хлороформенный раствор CCl_3HgCl сухого аммиака не получается бистрихлорметилртути, а вся ртуть уходит из раствора в осадок неплавкого преципитата по схеме:

$$Hg\begin{matrix} Cl \\ CCl_3 \end{matrix} + NH_3 \rightarrow Hg\begin{matrix} Cl \\ NH_2 \end{matrix} + CHCl_3. \quad (2)$$

Сероводород уже на холоду количественно выделяет HgS из спиртовых растворов CCl_3HgBr. Реакция CCl_3HgBr с $AgNO_3$ в слегка подогретом спиртовом растворе протекает мгновенно, причем весь имеющийся в CCl_3HgBr бром осаждается с $Ag^{\cdot}$ в виде AgBr. Трихлорметильная группа не остается инертной по отношению к $AgNO_3$ и отщепляет с избытком последнего часть хлора. Аналогично действует на бромистую трихлорметилртуть избыток окиси серебра. Действие обычных симметризаторов (KJ, $Na_2S_2O_3$, Cu) на трихлормеркургалогениды не приводит к образованию симметричной бистрихлорметилртути.

Перечисленные выше факты выделяют трихлорметильные соединения ртути из ряда обычных ртутноорганических соединений и свидетельствуют о сходстве их с неорганическими солями ртути. Как известно, комплексы с пиридином образуют лишь ограниченное число органических соединений ртути солеобразного характера, а именно квазикомплексные соединения [8, 9] и некоторые другие (см., например [10]). Наконец реакции трихлорметилмеркургалогенидов с NH_3 и H_2S весьма напоминают аналогичные реакции сулемы. Сравнение трихлорметильных соединений ртути с их фтористыми аналогами указывает на меньшую устойчивость группировки CCl_3 по сравнению с CF_3.

---

* CCl_3HgJ может быть получен также простым встряхиванием на холоду CCl_3J со ртутью, вопреки утверждению Бессона [7] о том, что CCl_3J в течение нескольких часов полностью разлагается ртутью с выделением J_2 и образованием C_2Cl_6.

3-Йодмеркур-1,1-дихлорпропен-1 был получен прямым взаимодействием $CCl_2{=}CHCH_2J$ и металлической ртути. При комнатной температуре без облучения реакция протекает довольно медленно, и выходы не превышают 44% от теорет. В кварцевой широкогорлой пробирке при облучении ртутной лампой ПРК-4 реакция заканчивается через 30 *мин* и выход $CCl_2{=}CHCH_2HgJ$ составляет 67%. $CCl_2{=}CHCH_2HgJ$ неустойчива и при хранении заметно разлагается с выделением HgJ_2. Действием на спиртовый раствор 3-йодмеркур-1,1-дихлорпропена-1 влажной окиси серебра с последующей обработкой 2*N* HCl или 2 *N* HBr были получены $CCl_2 = CHCH_2HgBr$ и $CCl_2 = CHCH_2HgCl$.

Ни $CCl_2 = CHCH_2HgJ$, ни $CCl_2 = CHCH_2HgCl$ не проявляют себя как сопряженные системы $CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}HgX$ (ср., например [11]) в реакции с малеиновым ангидридом. Эти соединения также не вступают в реакцию с хлористым бензоилом с образованием кетонов. При взаимодействии $CCl_2 = CHCH_2HgJ$ с C_6H_5COCl кетона не образуется; из смолообразной реакционной массы хроматографическим методом (на Al_2O_3) были выделены $CCl_2 = CHCH_2HgCl$, HgJ_2, $HgCl_2$, непрореагировавшие $CCl_2 = CHCH_2HgJ$ и C_6H_5COCl. В этой реакции $CCl_2 = CHCH_2HgJ$ напоминает поведение своего аллильного аналога [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Йод-1,1-дихлорпропен-1. К раствору 30 *г* (0,2 *г*-мол) NaJ в 150 *мл* ацетона было прибавлено 30 *г* (0,2 *г-мол*) $CCl_3CH = CH_2$, и смесь кипятилась на водяной бане 1,5 *ч*. Продукт реакции был вылит затем в воду, нижний слой отделен, промыт раствором $Na_2S_2O_3$, затем водой, высушен над Na_2SO_4 и перегнан в вакууме. Отобрана фракция с т. кип. 68—70° (10 *мм*), 19,7 *г*, которая была перегнана вторично. Получено 15,2 *г* (34% от теорет.) $CCl_2 = CHCH_2J$* с т. кип. 63° (8 *мм*); n_D^{20} 1,6020; d_4^{20} 2,0320. 1,1-Дихлор-3-йодпропен-1 очень нестоек и разлагается уже в процессе перегонки

Найдено %: C 15,29; 15,20; H 1,39; 1,57; Cl 30,45; 30,42
$C_3H_3Cl_2J$. Вычислено %: C 15,21; H 1,28; Cl 29,94

3-Йодмеркур-1,1-дихлорпропен-1. 6 *г* $CCl_2{=}CHCH_2J$ энергично перемешивались с 50 *г* ртути 30 *мин* в кварцевой широкогорлой пробирке при освещении ртутной лампой ПРК-4 с расстояния 15 *см* при силе тока 4А. Затем реакционная масса была экстрагирована в аппарате Сокслета хлороформом. После упаривания хлороформенной вытяжки получено 7,4 *г* (67% от теорет.) $CCl_2 = CHCH_2HgJ$ с т. пл. 46° после двукратной перекристаллизации из хлороформа. Йодистая γ, γ-дихлораллилртуть — слегка желтоватые иглы, на свету быстро краснеющие.

Найдено %: C 8,80; 8,85; H 0,72; 0,64; Cl 16,97; 17,04
$C_3H_3Cl_2JHg$. Вычислено %: C 8,23; H 0,69; Cl 16,20

3-Хлормеркур-1,1-дихлорпропен-1. 23 *г* $CCl_2{=}CHCH_2HgJ$ было растворено в 100 *мл* горячего спирта, и в этот раствор внесена Ag_2O, приготовленная из 18 *г* $AgNO_3$. После 20-минутного кипячения при непрерывном перемешивании осадок был отфильтрован, и к охлажденному фильтрату прибавлен раствор 13 *г* NaCl в 100 *мл* воды и 2 *N* HCl до кислой реакции по фенолфталеину. Через 12 *ч* осадок $CCl_2{=}CHCH_2HgCl$ был

* Сравни [13].

отфильтрован и высушен в вакууме; выход 13 *г* (71,5% от теорет.). После перекристаллизации из хлороформа γ,γ-дихлораллилмеркурхлорид представлял собой длинные шелковистые иглы с т. пл. 100°, хорошо растворимые в эфире и ацетоне, умеренно — в этиловом спирте

Найдено %: C 10,17; 10,39; H 0,94; 1,13
$C_3H_3Cl_3Hg$. Вычислено %: C 10,41; H 0,87

При попытке получить из $CCl_2=CHCH_2HgCl$ комплекс с пиридином в бензольной среде из реакционной смеси было выделено исходное соединение с количественным выходом.

3-Броммеркур-1, 1-дихлорпропен-1. Бромистая γ,γ-дихлораллилртуть была получена аналогично $CCl_2=CHCH_2HgCl$ из 4,4 *г* $CCl_2=CH-CH_2HgJ$ с выходом 70% от теорет. Дважды перекристаллизованная из спирта $CCl_2=CHCH_2HgBr$ плавилась при 93—94,5°.

Найдено %: C 8,67; 8,73; H 0,73; 0,77
$C_3H_3Cl_2BrHg$. Вычислено %: C 9,23; H 0,77

Бромистая трихлорметилртуть. 7,5 *г* (0,037 *г-мол*) CCl_3Br, 80 *г* (0,4 *г-атома*) металлической ртути и 0,01 *г* азодинитрила бисизомасляной кислоты были помещены в стеклянную пробирку диаметром ~4 *см*, соединенную снаружи с термометром и снабженную быстроходной центробежной мешалкой. Смесь нагревалась на воздушной бане при 70—80° 3 *ч* при непрерывном размешивании и облучении ртутной лампой ПРК-4 с расстояния в 15 *см* при силе тока 4 А. Затем реакционная масса была проэкстрагирована в 3 приема 50 *мл* кипящего ацетона, ацетоновые вытяжки испарены при комнатной температуре до образования кашицеобразной массы, которая была обработана затем 10—20 *мл* холодного хлороформа. Полученный осадок отфильтровали. Выход CCl_3HgBr 6,2 *г* (41% от теорет.). После перекристаллизации из $CHCl_3$ бромистая трихлорметилртуть представляла собой бесцветные шелковистые иглы с т. пл. 165°, легко растворимые в ацетоне, хуже — в эфире, бензоле, кипящем хлороформе

Найдено %: C 3,10; 3,25; Cl 26,78; 26,69; Br 20,03; 20,23
CCl_3HgBr. Вычислено %: C 3,03; Cl 26,68; Br 20,03

Комплекс бромистой трихлорметилртути с пиридином. К раствору 0,5 *г* CCl_3HgBr в 5 *мл* бензола был прибавлен 1 *мл* пиридина, и полученная смесь упарена при обычной температуре в токе воздуха до объема 1 *мл*; остаток обработан водой; полученный осадок экстрагирован эфиром; эфир затем выпарен, и оставшийся комплекс перекристаллизован из бензола. Выход 0,4 *г* (67% от теорет.). Желтоватый мелкокристаллический порошок, плавящийся при 87° с разложением; по анализу содержит 1 молекулу пиридина

Найдено %: C 15,15; 14,91; H 0,87; 0,81; Cl 22,08; 22,00; Br 16,57; 16,55
$CCl_3HgBr \cdot C_5H_5N$. Вычислено %: C 15,07; H 1,05; Cl 22,25; Br 16,72

Гидроокись трихлорметилртути. Раствор 0,8 *г* CCl_3HgBr в 10 *мл* спирта был соединен со взвесью Ag_2O (из 0,4 *г* $AgNO_3$) в 5 *мл* спирта и кипятился при непрерывном размешивании 15 *мин*. Осадок был отфильтрован, фильтрат упарен в вакууме до консистенции сиропа. Полученный сироп при обработке петролейным эфиром выделил кристаллический осадок CCl_3HgOH. Выход 0,55 *г* (75% от теорет). После перекристаллизации из хлороформа трихлорметилмеркургидроксид плавился в запаянном капилляре при 175° с разложением; оставленный на воздухе, он быстро поглощает CO_2

Найдено %: C 3,91; 4,00; H 0,02; 0,05; Cl 31,66
CCl_3HgOH. Вычислено %: C 3,57; H 0,30; Cl 31,65

Хлористая трихлорметилртуть. Раствор гидроокиси трихлорметилртути, полученный из 0,8 *г* CCl_3HgBr, как описано в предыдущем опыте, был подкислен небольшим избытком по метилоранжу 2 *N* HCl и вылит в 50 *мл* воды. Выпавший осадок хлористой трихлорметилртути (0,4 *г*) был отфильтрован. Из фильтрата экстракцией эфиром выделено еще 0,1 *г* CCl_3HgCl. Общий выход 0,5 *г*, т. е. 70%, считая на CCl_3HgBr. Хлористая трихлорметилртуть — тонкие белые иглы, плавящиеся при 173° с разложением, по свойствам подобные CCl_3HgBr

Найдено %: С 3,29; 3,16; Hg 56,90; 56,87
CCl_4Hg. Вычислено %: С 3,39; Hg 56,60

Йодистая трихлорметилртуть. CCl_3HgJ была получена аналогично CCl_3-$HgCl$ из 0,8 *г* бромистой трихлорметилртути в количестве 0,5 *г* (56% от теорет.). CCl_3HgJ — пластинки с перламутровым блеском, плавящиеся при 116—117° с разложением, краснеющие на свету

Найдено %: Cl 23,42; 23,92
CCl_3HgJ. Вычислено %: Cl 23,85

Йодистая трихлорметилртуть была получена также постепенным прибавлением при встряхивании и охлаждении 2,8 *г* CCl_3J [т. кип. 52° (68 *мм*)] к 50 *г* металлической ртути с последующей получасовой экстракцией реакционной массы кипящим хлороформом в аппарате Сокслета; выход CCl_3HgJ 3 *г* (56% от теорет.); т. пл. 117° (с разложением)

Найдено %: С 2,85; 2,93
CCl_3HgJ. Вычислено %: С 2,69

Реакция бромистой трихлорметилртути с дифенилдихлорстаннаном. а) К кипящему раствору 2,2 *г* (0,0055 *г-мол*) CCl_3HgBr и 1,0 *г* (0,0029 *г-мол*) $(C_6H_5)_2SnCl_2$ в 30 *мл* этилового спирта был прибавлен раствор 0,66 *г* (0,0165 *г-мол*) NaOH в 10 *мл* спирта. Полученный раствор профильтрован горячим, охлажден смесью льда с солью и разбавлен вдвое водой. Выделившийся осадок $CCl_3HgC_6H_5$ был собран и высушен; выход 0,5 *г* (23% от теорет.), т. пл. 126—127,5° (из спирта)

Найдено %: С 21,73; 21,75; Н 1,58; 1,70
$C_7H_5HgCl_3$. Вычислено %: С 21,23; Н 1,24

При прибавлении 2 *мл* 2 *N* раствора хлористого водорода в метиловом спирте к 0,03 *г* $CCl_3HgC_6H_5$ в 2 *мл* метилового спирта выделилось 0,02 *г* (84% от теорет.). C_6H_5HgCl с т. пл. 251—253°.

б) Описанным выше образом 1,86 *г* CCl_3HgBr и 0,8 *г* $(C_6H_5)_2SnCl_2$ были обработаны 0,80 *г* NaOH, выпавший объемистый осадок отфильтрован, фильтрат разбавлен вдвое водой и оставлен на час на холоду, после чего осадок дифенилртути (0,45 *г*, 49% на теорет.) отфильтровали и перекристаллизовали из спирта; т. пл. 124—124,5°; депрессии температуры плавления в смешанной пробе с заведомым образцом не дает. В фильтрате ртути не обнаружено.

Трихлорацетат фенилртути. Горячий спиртовый раствор C_6H_5HgOH (полученный из 6 *г* C_6H_5HgCl встряхиванием с Ag_2O) был разбавлен водным раствором CCl_3COOH до кислой реакции по метилоранжу. Выделившийся после разбавления раствора водой трихлорацетат фенилртути был отфильтрован и высушен в вакууме. Выход 6,9 *г* (78% от теорет.). Перекристаллизованный из водного метилового спирта трихлорацетат фенилртути плавился при 238—240° с разложением

Найдено %: С 21,46; 21,43; Н 1,10; 1,27; Hg 45,52; 46,05
$C_8H_5O_2HgCl_3$. Вычислено %: С 21,60; Н 1,15; Hg 45,35

Фотохимическое разложение трихлорацетата фенилртути. Раствор 3 *г* $C_6H_5HgOCOCCl_3$ в 40 *мл* метилового спирта был подвергнут 8-часовому освещению ртутной лампой ПРК-4 с расстояния 15 *см* и силе тока 4 А при 30—35°. Выпавший осадок (1,14 *г*— 94%, считая на вступивший в реакцию $C_6H_5HgOCOCCl_3$) отфильтрован и высушен. После перекристаллизации из спирта он плавился при 251° и не давал депрессии температуры плавления в смешанной пробе с заведомым C_6H_5HgCl. При упаривании досуха фильтрата выделено 1,30 *г* исходного $C_6H_5HgOCOCCl_3$; т. пл. 237—239° с разложением.

Реакция CCl_3HgCl с аммиаком. Сухой аммиак пропускался в течение 10 *мин* в раствор 1,20 *г* CCl_3HgCl в 20 *мл* хлороформа. Тотчас же начал выпадать хлопьевидный осадок. Реакционная смесь была оставлена на ночь, осадок $ClHgNH_2$ затем отфильтрован, промыт холодной водой, спиртом и кипящим эфиром. Промывная вода при упаривании не дала NH_4Cl. Вес осадка после сушки на воздухе 0,81 *г* [95,5% рассчитанного по уравнению (2)].

Найдено %: N 6,15; 6,30
NH_2HgCl. Вычислено %: N 5,56

Реакция CCl_3HgBr с сероводородом. В раствор 1,10 *г* CCl_3HgBr в 15 *мл* этилового спирта в течение 30 *мин* пропускался сероводород. Выпавший осадок сернистой ртути был отфильтрован, промыт спиртом, сероуглеродом и высушен в вакууме при 60°. Вес HgS после сушки 0,63 *г* (98,7% от теорет.).

ВЫВОДЫ

1. Реакцией ртути с бромтрихлорметаном при освещении синтезирована бромистая трихлорметилртуть; из нее обычными путями получены гидроксид, хлорид и йодид трихлорметилртути.
2. При взаимодействии бромистой трихлорметилртути с двухлористым дифенилоловом в щелочной среде синтезирована фенилтрихлорметилртуть. Реакция последней с хлористым водородом приводит к образованию хлористой фенилртути, что указывает на большую относительную электроотрицательность трихлорметильной группы по сравнению с фенильной.
3. Галогениды трихлорметилртути образуют комплексные соединения с пиридином. Двойное соединение пиридина с бромистой трихлорметилртутью выдерживает перекристаллизацию и имеет состав $CCl_3HgBr \cdot C_5H_5N$.
4. Соли-комплексообразователи, аммиак и сероводород полностью разрушают галогениды трихлорметилртути.
5. Реакцией 3-йод-1,1-дихлорпропена-1 и ртути под действием ультрафиолетового света синтезирован 3-йодмеркур-1,1-дихлорпропен-1, из него обычными путями получены 3-хлормеркур- и 3-броммеркур-1,1-дихлорпропены-1.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Усп. хим. 25, 665, (1956).
2. Ю. А. Ольдекоп, Докторская диссертация, ИОХ, М., 1956.
3. H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1949, 2948, 2953.
4. M. S. Kharasch, F. W. Staveley, J. Am. Chem. Soc. 45, 2961 (1923).
5. А. Н. Несмеянов и О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 655.
6. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1949, 2856.
7. A. Besson, Bull. (3) 9, 174 (1893); C. r. 115, 1078 (1892).

8. Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 14.
9. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 146.
10. G. Vanags, V. Vitols, Kim. Inst. Zinâtnisk. Raksti, Latvijas, RSP Zinâtnu Akad. I, 97, 1950; C. A. 48, 5080 (1954).
11. K. Alder, H. Söll, Ann. 565, 57 (1949); K. Alder, F. Pascher, A. Smitz, Ber. 76, 27 (1948).
12. A. Oppenheim, Ber. 4, 669 (1871).
13. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 258.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

К. А. АНДРИАНОВ, С. А. ГОЛУБЦОВ и Е. А. СЕМЕНОВА

О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ АМИНОГРУППЫ В ТРИЭТИЛАМИНОСИЛАНЕ

Аминосиланы — соединения, в молекулах которых одна или более валентностей атома кремния связаны с аминогруппой, — приобрели большое практическое значение как активные гидрофобизирующие продукты. Между тем литературные данные по химическим свойствам этих соединений весьма ограничены. В настоящей работе были изучены на примере триэтиламиносилана и его метил- и этилзамещенных некоторые реакции связанной с атомом кремния аминогруппы.

В литературе описано получение триэтиламиносилана при действии жидкого аммиака на триэтилхлорсилан [1, 2] (триметилхлорсилан в аналогичной реакции дает гексаэтилдисилимин [2, 3]). Некоторые алкилзамещенные триэтиламиносилана были получены при взаимодействии триэтилсилана и соответствующего амина в присутствии амидов щелочных металлов [4] или металлического лития [5]. Алкилзамещенные триэтил- и триметиламиносилана синтезированы действием соответствующего амина на триэтил- или триметилхлорсилан [2, 6].

Триэтиламиносилан легко реагирует с хлористым или бромистым водородом, соляной или фтористоводородной кислотами или со смесью бромистоводородной и серной кислот с образованием триэтилгалоидосилана [1]. Триметилметиламиносилан легко реагирует с хлористым водородом с образованием триметилхлорсилана и хлоргидрата метиламина [2], столь же легко (на холоду) протекает реакция с триметилхлорсиланом с образованием гексаметилдисилметилимина [2]. Алкилзамещенные триметиламиносилана легко гидролизуются в присутствии кислоты или щелочи с образованием триметилгидроксисилана [2].

Триэтиламиносилан, его этилзамещенные, а также не описанные в литературе метилзамещенные были получены нами взаимодействием триэтилхлорсилана с аммиаком или соответствущим амином. В табл. 1 приведены физические свойства синтезированных соединений.

Таблица 1

Свойства триэтиламиносилана и его алкилзамещенных

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
1	$(C_2H_5)_3SiNH_2$	137 (751)	1,4275	0,7982	42,05	42,02
2	$(C_2H_5)_3SiNHCH_3$	151—153 (770)	1,4295	0,8011	47,02	47,02
3	$(C_2H_5)_3SiN(CH_3)_2$	166—167 (770)	1,4325	0,8044	51,33	51,63
4	$(C_2H_5)_3SiNHC_2H_5$	166—167 (745)	1,4300	0,7995	51,37	51,65
5	$(C_2H_5)_3SiN(C_2H_5)_2$	199,5—201 (755)	1,4400	0,8167	60,40	60,89

При изучении свойств полученных соединений выяснилось, что они обладают достаточно высокой термической стабильностью. Так, например, при 7-часовом нагревании при температуре кипения триэтиламиносилан

остался неизмененным; при нагревании в течение 53 *ч* лишь 9% триэтиламиносилана превратилось в продукт конденсации — гексаэтилдисилимин. В результате 25-часового нагревания триэтилдиэтиламиносилан разложился на 14%.

Триэтиламиносилан с большим трудом реагирует с триэтилхлорсиланом при комнатной температуре и несколько быстрее при температуре кипения. При 16-часовом нагревании выход гексаэтилдисилимина по уравнению

$$3(C_2H_5)_3SiNH_2 + (C_2H_5)_3SiCl \rightarrow 2[(C_2H_5)_3Si]_2NH + NH_4Cl$$

составил максимально 79%, в то время как в опыте без нагревания в течение 94 *ч* образовалось лишь 30% гексаэтилдисилимина. Выше упоминалось, что для триметилметиламиносилана аналогичная реакция проходит с количественным выходом при комнатной температуре. Таким образом, можно полагать, что устойчивость Si—N-связи в рассматриваемой реакции в большей степени зависит от длины цепи органических радикалов, связанных с атомом кремния, чем от наличия или длины цепи соответствующих заместителей в аминогруппе.

Триэтиламиносилан и его алкилзамещенные реагируют с водой с образованием триэтилгидроксисилана с выходом 70—80%:

$$(C_2H_5)_3SiNR_2 + H_2O \rightarrow (C_2H_5)_3SiOH + R_2NH,$$

где $R = H,\ CH_3,\ C_2H_5$.

Гидролитическая стойкость Si — N-связи возрастает с ростом величины и числа органических радикалов у атома азота. Так, если для триэтиламиносилана гидролиз в гетерогенной среде (растворитель серный эфир) проходит быстро и с заметным выделением тепла, для диметилзамещенного или этилзамещенного триэтиламиносилана процесс проходит менее активно; триэтилдиэтиламиносилан в тех же условиях совершенно не реагирует с водой и гидролизуется лишь в гомогенной среде — при введении общего растворителя (ацетон).

Триэтиламиносилан легко реагирует на холоду с алифатическими спиртами с образованием соответствующих триэтилалкоксисиланов:

$$(C_2H_5)_3SiNH_2 + ROH \rightarrow (C_2H_5)_3SiOR + NH_3.$$

Таблица 2

Свойства триэтилалкоксисиланов

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	
					найдено	вычислено
1	$(C_2H_5)_3\ SiOC_2H_5$	152—153 (755)	1,4165	0,8165	49,12	49,37
2	$(C_2H_5)_3\ SiO—n\text{-}C_3H_7$	171,5—172 (753)	1,4210	0,8183	53,92	53,99
3	$(C_2H_5)_3\ SiO—i\text{-}C_3H_7$	157—158 (762)	1,4220	0,8237	53,68	53,99
4	$(C_2H_5)_3\ SiO—n\text{-}C_4H_9$	191—191,5 (754)	1,4225	0,8184	58,47	58,63
5	$(C_2H_5)_3\ SiO—i\text{-}C_4H_9$	182—183 (756)	1,4195	0,8131	58,49	58,63
6	$(C_2H_5)_3\ SiO—i\text{-}C_5H_{11}$	201—203 (759)	1,4240	0,8187	63,01	63,26
7	$(C_2H_5)_3\ SiO—n\text{-}C_8H_{17}$	115—116 (3)	1,4355	0,8263	77,13	77,15

В табл. 2 приведены свойства полученных нами таким путем триэтилэтоксисилана, а также новых соединений — триэтил-н. пропоксисилана, триэтилизопропоксисилана, триэтил-н. бутоксисилана, триэтилизобутоксисилана, триэтилизоамилоксисилана и триэтил-н. октилоксисилана. Метил- и этилзамещенные триэтиламиносилана реагируют со спиртами аналогичным образом, причем на ход реакции со спиртами также оказывает влияние число и величина радикалов у атома азота. Триэтил-

диэтиламиносилан вступает в реакцию со спиртами значительно менее активно, чем триэтиламиносилан, его метилзамещенные или триэтилэтиламиносилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение триэтилметиламиносилана. Прибор для проведения синтеза представлял собой четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, охлаждаемым смесью сухого льда и ацетона, термометром и изолированную для устранения теплообмена асбестом. В колбу помещался 21 *г* (0,68 *мол*) жидкого метиламина, после чего из капельной воронки в течение 10 *мин* подавался раствор 44,5 *г* (0,30 *мол*) триэтилхлорсилана в равном объеме серного эфира. Образовавшийся при реакции осадок солянокислого метиламина удалялся путем фильтрации на воронке Бюхнера, и фильтрат подвергался разгонке из колбы с дефлегматором. Получено 22,9 *г* (53,4% от теорет.) триэтилметиламиносилана (физические свойства см. табл. 1)

Найдено %: C 57,8; H 12,59; Si 19,72; N 9,64
$C_7H_{19}SiN$. Вычислено %: C 57,9; H 13,10; Si 19,30; N 9,65

Триэтилдиметиламиносилан был получен аналогично из 68 *г* (1,51 *мол*) жидкого диметиламина и 57 *г* (0,37 *мол*) триэтилхлорсилана. Выход триэтилдиметиламиносилана 31,9 *г* (53,0% от теорет.)

Найдено %: C 60,5; H 13,00; Si 16,72; N 8,6
$C_8H_{21}SiN$. Вычислено %: C 60,4; H 13,21; Si 17,54; N 8,8

Триэтилэтиламиносилан был получен аналогично из 35 *г* (0,78 *мол*) жидкого этиламина и 50 *г* (0,33 *мол*) триэтилхлорсилана. Выход триэтилэтиламиносилана 32,9 *г* (62,3%); найдено N 8,3%; вычислено N 8,8%.

Триэтилдиэтиламиносилан. Из 40,5 *г* (0,55 *мол*) диэтиламина и 34 *г* (0,23 *мол*) триэтилхлорсилана получено 32,9 *г* (78%) триэтилдиэтиламиносилана; найдено N 7,2%; вычислено N 7,43%.

Триэтиламиносилан. Из 170 *г* (10 *мол*) жидкого аммиака и 157,5 *г* (1,046 *мол*) триэтилхлорсилана получено 90,7 *г* (66, 2%) триэтиламиносилана; найден молекулярный вес 134, N 10,3%; вычислен молекулярный вес 131, N 10,7%.

Определение термической устойчивости триэтиламиносилана и триэтилдиэтиламиносилана. В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, опущенным до дна колбы, помещалось 9,88 *г* (0,08 *мол*) триэтиламиносилана. Для устранения влияния влаги или кислорода воздуха колба перед опытом эвакуировалась и заполнялась сухим азотом. Триэтиламиносилан нагревался при температуре кипения (142—144°) в течение 7 *ч*, после чего был подвергнут разгонке из колбы с дефлегматором. При разгонке получено 9,1 *г* фракции, кипящей при 135—136° (возврат триэтиламиносилана 92%).

В аналогичном опыте 32,4 *г* (0,25 *мол*) триэтиламиносилана выдерживались при температуре кипения в течение 53 *ч*. При разгонке получено 28,5 *г* (88%) триэтиламиносилана и 2,7 *г* фракции с т. кип. 235—246° (выход гексаэтилдисилимина 8,9%); Найдено n_D^{20} 1,4485; d_4^{20} 0,8410; N 5,2%; *MR* 78,24. Вычислено: N 5,7%; *MR* 79,01.

В аналогичном опыте 9,3 *г* (0,05 *мол*) триэтилдиэтиламиносилана нагревались при температуре кипения в течение 25 *ч*. При разгонке получено 7,7 *г* триэтилдиэтиламиносилана (83%) и 1,3 *г* фракции с т. кип. 200—216° и содержанием азота 0,9%.

Взаимодействие триэтиламиносилана с триэтилхлорсиланом. Смесь триэтиламиносилана с триэтилхлорсиланом выдерживалась на холоду или при температуре кипения в описанном выше приборе (колба емкостью 100 *мл*), после чего смесь подвергалась разгонке из колбы с дефлегматором. Результаты ряда проведенных опытов приведены в табл. 3.

Реакция гидролиза аминосиланов

Гидролиз триэтиламиносилана. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещалось 20 *г* (0,15 *мол*) триэтиламиносилана в растворе 25 *мл* серного эфира. В смесь быстро вводилось 4,14 *г* (0,23 *мол*) дистиллированной воды, причем в течение первых 5 *мин* перемешивания наблюдалось повышение температуры в колбе с 21,5 до 27°. Смесь энергично перемешивалась в течение часа, после чего подвергалась разгонке из колбы с дефлегматором. Получено 16,4 *г* фракции, кипящей при 152—154° (740 *мм*) (выход триэтилгидроксисилана 81,4%); найдено: n_D^{20} 1,4335; d_4^{20} 0,8631; *MR* 39,79; OH 12,0%; вычислено: *MR* 39,89; OH 12,88%.

Таблица 3

Реакция триэтиламиносилана с триэтилхлорсиланом

№ по пор.	Загрузка в *г*		Условия реакции		Получено гексаэтилдисилимина				
	триэтиламиносилан	триэтилхлорсилан	температура в °C	время в часах	в *г*	в %	т. кип. в °C	содержание азота в %	n_D^{20}
1	7,12	2,55	20	9^{20}	0,87	10	Выше 200	5,2	1,4460
2	6,75	2,42	160—170	9^{20}	2,19	26	200—245	5,3	1,4460
3	7,80	2,90	20	94	2,18	31	242—245	5,3	1,4470
4	9,99	3,75	160—170	16	8,7	79	242—245	5,4	1,4475
5	9,93	11,33	160—170	16	10,0	81	244—245	5,4	1,4475

Гидролиз триэтилметиламиносилана. При проведении реакции между 5,1 *г* (0,035 *мол*) триэтилметиламиносилана и 1,2 *г* (0,067 *мол*) дистиллированной воды в 10 *мл* серного эфира по аналогичной методике подъем температуры составил 3°. При разгонке продукта реакции получено 3,3 *г* (71%) триэтилгидроксисилана с т. кип. 152—155°; n_D^{20} 1,4335.

Гидролиз триэтилдиметиламиносилана. При реакции между 6 *г* (0,038 *мол*) триэтилдиметиламиносилана и 1,3 *г* (0,072 *мол*) воды подъем температуры составил 2°. При разгонке получено 4,2 *г* (84%) триэтилгидроксисилана с т. кип. 152—154°; n_D^{20} 1,4335.

Гидролиз триэтилэтиламиносилана. При реакции между 5,5 *г* (0,035 *мол*) триэтилэтиламиносилана и 1,2 *г* (0,067 *мол*) воды подъем температуры составил 2°. При разгонке получено 3,2 *г* (70%) триэтилгидроксисилана с т. кип. 148—152° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4335.

Гидролиз триэтилдиэтиламиносилана. Смесь 10 *г* (0,053 *мол*) триэтилдиэтиламиносилана, 1,5 *г* (0,08 *мол*) воды и 18 *мл* серного эфира перемешивалась в течение часа, при этом изменения температуры не наблюдалось. При разгонке было возвращено 9 *г* (90%) фракции с т. кип. 65—69° (4 *мм*), представлявшей собой триэтилдиэтиламиносилан (n_D^{20} 1,4400; N 6,67%).

Для проведения гидролиза в гомогенной среде смесь 8,2 *г* триэтилдиэтиламиносилана (0,04 *мол*), 1,5 *г* воды (0,08 *мол*) и 20 *мл* ацетона перемешивалась в течение часа, причем в начальной стадии перемешивания наблю-

дался подъем температуры в реакционной массе на 3°. При разгонке продукта реакции выделено 4,23 *г* (73%) триэтилгидроксисилана с т. кип. 58° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4335.

Реакции замещения аминогрупп на алкоксигруппы. Реакции триэтиламиносилана

а) С этиловым спиртом. Прибор для проведения реакции представлял собой пленочную ректификационную колонну, предназначенную для разделения малых количеств вещества [7], с кубом емкостью 40 *мл*. В куб колонны помещалось 4 *г* (0,03 *мол*) триэтиламиносилана и 2,8 *г* (0,06 *мол*) абсолютированного этилового спирта. Немедленно вслед за смешением реагентов происходила энергичная реакция с выделением аммиака и подъемом температуры в массе с 25 до 46°. После 3—4-часовой выдержки при комнатной температуре выделение аммиака прекращалось и смесь подвергалась ректификации. Получено 3,92 *г* (80%) триэтилэтоксисилана (физические свойства см. табл. 2).

Найдено %: C 59,8; H 12,59; Si 17,50
$C_8H_{20}OSi$. Вычислено %: C 60,0; H 12,50; Si 17,50

б) С н. пропиловым спиртом. Реакция была проведена по аналогичной методике. При взаимодействии 4 *г* (0,03 *мол*) триэтиламиносилана и 3,66 *г* (0,06 *мол*) спирта температура массы за счет теплоты реакции увеличилась с 25 до 42°. При разгонке выделено 4,35 *г* (81%) триэтил-н. пропоксисилана

Найдено %: C 61,6; H 12,76; Si 15,76
$C_9H_{22}OSi$. Вычислено %: C 62,1; H 12,64; Si 16,09

в) С изопропиловым спиртом. При аналогичной реакции 4 *г* (0,03 *мол*) триэтиламиносилана и 3,66 *г* (0,06 *мол*) изопропилового спирта подъем температуры составил 15°. При разгонке получено 4,4 *г* (77%) триэтилизопропоксисилана

Найдено %: C 61,3; H 12,85; Si 16,52
$C_9H_{22}OSi$. Вычислено %: C 62,1; H 12,64; Si 16,09

г) С н. бутиловым спиртом. При аналогичной реакции 4 *г* (0,03 *мол*) триэтиламиносилана и 4,53 *г* (0,06 *мол*) н. бутилового спирта подъем температуры составил 16°. При разгонке получено 4,58 *г* (80%) триэтил-н. бутоксисилана

Найдено %: C 63,6; H 12,90; Si 14,80
$C_{10}H_{24}OSi$. Вычислено %: C 63,8; H 12,76; Si 14,89

д) С изобутиловым спиртом. При тех же загрузках, что и в предыдущем опыте, подъем температуры составил 14°. При разгонке получено 5,02 *г* (87%) триэтилизобутоксисилана

Найдено %: C 63,5; H 12,92; Si 14,93
$C_{10}H_{24}OSi$. Вычислено %: C 63,8; H 12,76; Si 14,89

е) С изоамиловым спиртом. При реакции 4 *г* (0,03 *мол*) триэтиламиносилана и 5,4 *г* изоамилового спирта подъем температуры составил 13°. При разгонке получено 4,76 *г* (77%) триэтилизоамилоксисилана

Найдено %: C 64,90; H 13,29; Si 13,92
$C_{11}H_{26}OSi$. Вычислено %: C 65,3; H 12,87; Si 13,86

ж) С н. октиловым спиртом. При реакции 2,9 *г* (0,022 *мол*) триэтиламиносилана и 3,55 *г* (0,027 *мол*) н. октилового спирта подъем температуры составил 8°. При разгонке получено 3,31 *г* (61%) триэтилоктилоксисилана

Найдено %: C 69,2; H 13,24; Si 11,72
$C_{14}H_{32}OSi$. Вычислено %: C 68,8; H 13,12; Si 11,39

Реакции триэтилметиламиносилана

а) С этиловым спиртом. При проведении по аналогичной методике реакции 4 *г* (0,028 *мол*) триэтилметиламиносилана с 2,5 *г* (0,054 *мол*) абсолютированного этилового спирта подъем температуры составил 18°. Триэтилэтоксисилан был выделен при разгонке в виде фракции, кипящей при 152—154° (762 *мм*); n_D^{20} 1,4160; выход 3,7 *г* (84%).

б) С изоамиловым спиртом. При реакции 3 *г* (0,021 *мол*) триэтилметиламиносилана и 3,5 *г* (0,04 *мол*) изоамилового спирта подъем температуры составил 11°. Триэтилизоамилоксисилан был выделен при разгонке в виде фракции, кипящей при 201—203° (764 *мм*); n_D^{20} 1,4240; выход 3,4 *г* (81%).

Реакции триэтилдиметиламиносилана

а) С этиловым спиртом. При реакции 5 *г* триэтилдиметиламиносилана (0,031 *мол*) с 2,9 *г* (0,063 *мол*) абсолютированного этилового спирта подъем температуры составил 13°. Триэтилэтоксисилан был получен в виде фракции, кипящей при 150—153° (754 *мм*); n_D^{20} 1,4165; выход 3,94 *г* (78%).

б) С изоамиловым спиртом. При реакции 5 *г* триэтилдиметиламиносилана (0,031 *мол*) с 5,6 *г* (0,063 *мол*) изоамилового спирта подъем температуры составил 9°. Триэтилизоамилоксисилан был выделен при разгонке в виде фракции, кипящей при 200—201° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4240; выход 4,6 *г* (72%).

Реакции триэтилэтиламиносилана

а) С этиловым спиртом. При реакции 5 *г* (0,031 *мол*) триэтиламиносилана с 2,9 *г* (0,063 *мол*) абсолютированного этилового спирта подъем температуры составил 14°. Триэтилэтоксисилан был выделен при разгонке в виде фракции, кипящей при 151,5—152,5° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4160; выход 3,6 *г* (72%).

б) С изоамиловым спиртом. При реакции 5 *г* (0,031 *мол*) триэтилэтиламиносилана с 5,5 *г* (0,062 *мол*) изоамилового спирта подъем температуры составил 11°. Триэтилизоамилоксисилан был выделен в виде фракции, кипящей при 198—203° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4240; выход 4,8 *г* (76%).

Реакции триэтилдиэтиламиносилана

а) С этиловым спиртом. При реакции 2,61 *г* (0,014 *мол*) триэтилдиэтиламиносилана с 1,3 *г* (0,03 *мол*) абсолютированного этилового спирта подъем температуры составил 5°. Триэтилэтоксисилан был выделен при разгонке в виде фракции, кипящей при 150—154° (752 *мм*); n_D^{20} 1,4160; выход 1,6 *г* (72%).

б) С изоамиловым спиртом. При реакции 2,1 *г* (0,011 *мол*) триэтилдиэтиламиносилана с 1,9 *г* (0,022 *мол*) изоамилового спирта подъема температуры реакционной массы не отмечалось. Триэтилизоамилоксисилан был выделен в виде фракции, кипящей при 200—204° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4240; выход 1,55 *г* (69%).

ВЫВОДЫ

1. При изучении химических реакций триэтиламиносилана и его алкилзамещенных (в том числе новых соединений — триэтилметиламиносилана и триэтилдиметиламиносилана) установлено, что при действии во-

ды указанные соединения замещают аминогруппу на гидроксильную, а при действии спиртов — на алкоксильную группу.

2. Реакция аминосиланов с алифатическими спиртами использована для синтеза новых соединений — триэтилалкоксисиланов $(C_2H_5)_3SiOR$ (R — пропил, изопропил, бутил, изобутил, изоамил и октил).

3. Показано, что аминосиланы обладают достаточной термической устойчивостью и не разлагаются при длительном нагревании при температуре кипения.

Поступило
22. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Bailey, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 435 (1948).
2. R Sauer, R. Hasek, J. Am. Chem. Soc. 68, 241 (1946).
3. R. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 66, 1707 (1944).
4. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ 24, 678 (1954).
5. Ch. Kraus, W. Nelson; J. Am. Chem. Soc. 56, 195 (1934).
6. Ам. пат. 2429883; С. А. 42, 922 (1948).
7. A. Rose, Ind. Eng. Chem. 28, 210 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

В. А. ПОНОМАРЕНКО, Ю. П. ЕГОРОВ и Г. Я. ВЗЕНКОВА

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АЛКИЛСИЛАНДЕЙТЕРИДОВ

Среди огромного числа полученных к настоящему времени разнообразных кремнеорганических соединений можно найти лишь несколько соединений, содержащих в своем составе помимо водорода его изотопы — дейтерий и тритий; к их числу относятся CH_3SiD_3 [1,2], $(C_6H_5)_3SiD$ [3], $(C_3H_7)_3SiT$ [4] и $(C_6H_5)_3SiT$ [4]. Несколько более подробно изучены дейтеросиланы типа SiD_4 [5—8], Si_2D_6 [5—7], Si_3D_8 [5—7], Si_4D_{10} [5—7], $SiDCl_3$ [9, 10], $SiDBr_3$ [9, 10], SiD_3F [11, 12], SiD_3Cl [12, 13], главным образом с точки зрения их оптических свойств — радио [1, 2, 8, 11, 13] и инфракрасные спектры [9, 12], спектры комбинационного рассеяния [10], а также с целью изучения некоторых других физических (температура кипения, температура плавления [5—7]) и химических свойств (термическое разложение [7], реакции с DCl [8]) и сравнения их со свойствами соответствующих гидридсиланов. Нас также интересовало сравнение свойств алкилсилангидридов и структурноподобных им алкилсиландейтеридов, особенно спектров комбинационного рассеяния. Помимо этого представляло интерес изучить возможность применения для синтеза алкилсиландейтеридов дейтерида лития (LiD), так как для получения указанных выше силандейтеридов ранее он не применялся.

Применение LiD вместо LiH для восстановления соответствующих алкилсиланхлоридов не требует какого-либо изменения методики синтеза [14]. Таким образом были восстановлены следующие алкилсиланхлориды: Cl_3SiCH_2Cl, n-$C_6H_{13}SiCl_3$, $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$ и $(C_2H_5)_3SiCl$. Свойства полученных дейтеридов в сравнении со свойствами соответствующих алкилсилангидридов представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формулы соединений	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Рефракция связи SiD	Лит. источники
1	D_3SiCH_2Cl H_3SiCH_2Cl	30,5 — 30,5(739)	0,9630 0,9286	1,4160 1,4157	21,78 21,76	— 22,01	3,12 —	[15]
2	n-$C_6H_{13}SiD_3$ n-$C_6H_{13}SiH_3$	114 — 114 (751)	0,7389 0,7182	1,4123 1,4129	40,19 40,35	— 40,32	3,16 —	[15]
3	$D_3SiCH_2CH_2SiD_3$ $H_3SiCH_2CH_2SiH_3$	47 — 46 (746)	0,7424 0,6987	1,4107 1,4140	32,17 32,27	— 32,21	3,19 —	[14,16]
4	$(C_2H_5)_2SiD_2$ $(C_2H_5)_2SiH_2$	55 — 55,3 (741)	0,7005 0,6849	1,3916 1,3915	30,64 30,63	— 30,83	3,36* —	[15]
5	$(C_2H_5)_3SiD$ $(C_2H_5)_3SiH$	107 — 107 —	0,7372 0,7302	1,4117 1,4117	39,57 39,55	— 39,80	3,31* —	[17]

* Если принять рефракцию связи $Si—C_2H_5$ равной 2,38 [15].

Из табл. 1 видно, что замена водорода у кремния на дейтерий почти не сказывается на температуре кипения этих соединений. Практически остается постоянным и показатель преломления, однако удельный вес при этом существенно повышается*.

Приведенные в табл. 1 данные позволяют принять величину рефракции связи Si—D равной в среднем 3,23 *мл/мол*, т. е. практически одинаковой с рефракцией связи Si—H, которая, по данным Уоррика [9], составляет — 3,20 *мл/мол*, а по данным Сауера [20] — 3,218 *мл/мол*.

Ниже приводятся спектры комбинационного рассеяния света четырех дейтеросиланов.

$(C_2H_5)_3$ SiD (I), $\Delta\nu$, *см*$^{-1}$: 300 (0), 540 (4), 587 (6), 606 (1), 703 (0), 750 (1), 974 (4), 1020 (4ш), 1047 (0ш), 1110 (3), 1138 (0), 1235 (5), 1420 (3), 1470 (4), 1530 (6), 2105 (2), 2875 (10 р), 2896 (10р), 2910 (10р), 2938 (3), 2960 (5)

$(C_2H_5)_2SiD_2$ (II), $\Delta\nu$, *см*$^{-1}$: 238 (1), 310 (2), 406 (1ш), 504 (3), 520 (4), 568 (4), 615 (5), 640 (5), 683 (3), 707 (4), 960 (1), 975 (4), 1017 (4), 1112 (2), 1235 (5), 1416 (3), 1467(4), 1542 (10), 1553 (3), 2130 (2), 2875 (9р), 2895 (10р), 2910 (3р), 2936 (4), 2960 (5)

$C_6H_{13}SiD_3$ (III), $\Delta\nu$, *см*$^{-1}$; 202 (2), 280 (0), 366 (0), 420 (1), 600 (0), 645 (4), 668 (3р), 685 (4), 730 (1), 748 (3ш), 800 (1), 845 (1ш), 952 (1ш), 1070 (0ш), 1110 (4), 1184 (5), 1240 (0), 1307 (5ш), 1410 (1), 1442 (4), 1450 (4), 1549 (10), 1571 (5), 2156 (2), 2857 (7), 2895 (10), 2920 (2), 2938 (6), 2965 (5)

$D_3SiCH_2CH_2SiD_3$ (IV), $\Delta\nu$, *см*$^{-1}$: 170 (2), 452 (5), 591 (1), 639 (2), 684 (5), 705 (1), 762 (4), 1020 (1ш), 1113 (1ш), 1252 (6), 1417 (2), 1552 (10), 1575 (4), 2155 (2), 2895 (7), 2910 (2)

При сопоставлении спектров можно обнаружить интенсивные линии в области 1550—1580 *см*$^{-1}$, относящиеся [12, 21] к валентным колебаниям Si—D. Число частот Si—D (II)—(IV) равно двум, из которых первая с меньшей частотой значительно интенсивнее второй. Это позволяет констатироьать в противоположность связям Si—H в соединениях типа R_{4-n}—$SiH_n (n = 2{,}3)$, где R—алифатический радикал, существование взаимодействия связей Si—D, приводящее к появлению симметричной (интенсивная линия) и антисимметричной (вырожденной) частот в (II)—(IV). Величина $\left(\frac{\nu_c + \nu_{ac}}{2}\right)$ изменяется по той же закономерности, которая была установлена для частот валентных колебаний Si—H [22], понижается с уменьшением числа атомов D у Si: ~1560 (III) — (IV); 1548 (II) и 1530 (I). Используя обычные соотношения для изотопических частот $\frac{\nu_1^2}{\nu_2^2} = \frac{M_2}{M_1}$, где ν и ν_2 — соответствующие частоты Si—H и Si—D, а M_1 и M_2— приведенные массы этих же систем, можно получить величину ν из ν_2, а именно: 2150, 2135 и 2105 *см*$^{-1}$ (в порядке — SiH_3, $=SiH_2 \equiv SiH$). Эти величины соответствуют частотам, наблюдаемым у структуроподобных гидридсиланов [16] и встречающимся в наших спектрах (I) —(IV). В связи с последним можно предполагать присутствие небольших количеств гидридсиланов в наших продуктах (не выше 5%).

В нашей работе [22] обращалось внимание на постоянную величину деформационной частоты H—Si—H — 945 *см*$^{-1}$. Из работы [12] аналогичная частота в соединениях типа $FSiD_3$ и $ClSiD_3$ наблюдалась при ~700 *см*$^{-1}$. На основании этого можно предполагать, что устойчивая и сравнительно интенсивная линия 684 *см*$^{-1}$ в (II) — (IV) относится к деформацион. колебанию D—Si—D в изученных соединениях. Как и следует из этого, частота 685 *см*$^{-1}$ в (I) не наблюдается. Отмеченные выше понижения частот

---

* Подобное же изменение температуры кипения показателя преломления и удельного веса имеет место, как известно, и в случае дейтероуглеродов, например дейтеробензола [18]:

	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}
C_6H_6	80,07	1,5010	0,8787
C_6D_6	79,3	1,4997	0,9465

Таблица 2

№ по пор	Формула исходного соединения	Т. кип. в °C	Количество в г	Количество LiD в г	Растворитель в мл	Продукт восстановления	Количество в г	Выход в %	Найдено в %				Вычислено в %			
									C	H+D	Si	Cl	C	H+D	Si	Cl
1	$ClCH_2SiCl_3$	118	60	8	Диоксан, 60	$ClCH_2SiD_3$	7,6	28	14,68 14,47	9,79 9,85	— —	41,68 41,10	14,37	9,64	—	42,42
2	n-$C_6H_{13}SiCl_3$	187—190	33	9,5	Дибутил.-эфир, 50	n-$C_6H_{13}SiD_3$	9,6	54	60,58 60,64	15,79 15,88	23,04 23,38	—	60,42	16,05	23,33	—
3	$Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$	200	30	10	Диоксан, 60	$D_3SiCH_2CH_2SiD_3$*	7,5	55	—	—	—	—	—	—	—	—
4	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	129	40	9	Диоксан, 60	$(C_2H_5)_2SiD_2$	17,5	76	52,94 53,10	15,34 15,35	30,83 30,72	—	53,25	15,64	31,11	—
5	$(C_2H_5)_3SiCl$	147	31	4	Дибутил.-эфир, 50	$(C_2H_5)_3SiD$	7,4	31	61,68 61,75	14,44 14,40	22,84 21,52	—	61,46	14,61	23,93	—

* В условиях обычного элементарного анализа для $D_3SiCH_2CH_2SiD_3$, как и для $H_3SiCH_2CH_2SiH_3$ [14], не удалось получить удовлетворительных результатов.

ν (Si—D) с уменьшением числа атомов D у Si не являются общими для всех соединений, имеющих связь Si—D, что свойственно, вероятно, только соединениям типа D_nSiR_{4-n}, где R — алифат. По данным [12, 23], у соединений типа D_nSiCl_{4-n} можно наблюдать противоположный эффект — повышение частоты Si—D с уменьшением атомов D и увеличением числа атомов хлора, например в D_3SiCl частоты SiD равны 1584 и 1619 *см*$^{-1}$ (в среднем 1600 *см*$^{-1}$), в $DSiCl_3$ — 1647 *см*$^{-1}$. На основании этого можно думать, что эффект изменения частоты связан с характером электронной оболочки третьего атома (Cl,C и др.), влияние которой на подвижное электронное облако атома Si вызывает его смещение в направлении связей Si—D или наоборот.

Необходимо также отметить общие черты спектров дейтеридов и спектров аналогичных гидридов. В литературе приводятся данные по спектрам аналогов (III) и (IV) [16]; спектр комбинационного рассеяния аналога (II) — $H_2Si(C_2H_5)_2$ приводится ниже *. При сопоставлении спектров (II) и $(C_2H_5)_2SiH_2$ можно обнаружить общие частоты 975, 1017, 1233, 1415, ~1465, 2875, 2895, 2915, 2935, 2960 *см*$^{-1}$, т. е. частоты, принадлежащие к деформационным и валентным колебаниям в группе C_2H_5 у Si [24]. Аналогично этому в спектрах (III) и $H_3SiC_6H_{13}$ [4] наблюдаются общие линии: 750, 795, 1070, ~1100, 1184, 1240, 1306, 1410, 1450, 2857, 2895, 2920, 2938, 2965 *см*$^{-1}$, вероятно характеризующие колебания в гексильной цепочке. Такое же явление наблюдается в (IV) и $H_3SiCH_2CH_2SiH_3$ — 1113, 1251, 1417, 2892, 2910 *см*$^{-1}$. В противоположность этому область спектра ниже 700 *см*$^{-1}$, включающая валентные и деформационные колебания кремнеуглеродного состава (C — $\hat{Si}$ — C, Si — C), и деформационные колебания типа D — Si — D, как нами указывалось выше, существенно различается по положению частот в спектрах дейтеридов и гидридов.

Эти отличия спектров дейтеридов и аналогичных гидридов объясняются изменением формы колебаний и, следовательно, частот кремнийуглеродного остова при замене H на D; эта замена мало сказывается на удаленных внутренних колебаниях углеродных цепочек, CH_2- и CH_3-групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление алкилсиланхлоридов до соответствующих дейтеридов проводилось в условиях, описанных ранее для получения алкилсилангидридов, в кубе небольшой ректификационной колонки [14]. Данные, относящиеся к условиям опытов, и анализы дейтеридов представлены в табл. 2. Полученные алкилсиландейтериды разгонялись повторно на колонке над небольшим количеством LiD. Свойства перегнанных таким образом соединений представлены в табл. 1.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что алкилсиландейтериды можно получить из соответствующих алкилсиланхлоридов восстановлением последних LiD.

2. Получено пять новых алкилсиландейтеридов и изучены их некоторые физические свойства. Установлено, что частоты валентных колебаний Si — D расположены в области 1530—1570 *см*$^{-1}$ и понижаются с уменьшением числа атомов D у Si. Найдено, что рефракция связи Si — D составляет 3,23 *мл/мол*.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. VII. 1956

* $H_2Si(C_2H_5)_2$, Δν, *см*$^{-1}$: 145(4), 172 (0), 295(2), 318(1), 360(4ш), 606(10), 640(2), 670(2), 710(3), 767(3ш), 843(0), 941(4), 970(4), 1017(4), 1233(5), 1298(1), 1314(1), 1415(4), 1460(4), 2130(10ш), 2875(10), 2895(10), 2915(6), 2935(5), 2958(10), $H_2Si(C_2H_5)_2$ получен Б. А. Соколовым.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Lide, D. K. Coles, Phys. Rev. 80, 911 (1950); C. A. 45, 1424 (1951).
2. B. P. Dailey, Ann. N. Y. Acad. Sci, 55, 915 (1952); C. A. 47, 2563 (1953).
3. H. Gilman, G. E. Dunn, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 73, 4499 (1951).
4. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. 74, 6152 (1952).
5. K. Stockland, Kgl. Norske Videnskad. Selskabs Forh. 12, 122 (1939); C. A. 35, 2380 (1941).
6. K. Stockland. Kgl. Norske Videnskad Selskabs. Forh. 19, № 10, 33 (1946); C. A. 41, 7182 (1947).
7. K. Stockland, Kgl. Norske Videnskad Selskabs, Skrifter, № 3, 1 (1950); C. A. 46, 5412 (1952).
8. B. Bak, J. Bruhn, J. Rastrup-Andersen, Acta Chem. Scand. 8, 367 (1954); C. A. 48, 10437 (1954).
9. F. Halverson, Rev. Modern Phys. 19, 87 (1947); C. A. 42, 36 (1948).
10. J. M. Delfosse, Nature 137, 868 (1936); C. A. 30, 5498 (1936).
11. B. Bak, J. Bruhn, L. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys. 21, 752 (1953); C. A. 47, 6770 f (1953).
12. F. A. Andersen, B. Bak, Acta Chem. Scand. 8, 738 (1954); C. A. 48, 13427 (1954).
13. B. Bak, J. Bruhn, L. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys. 21, 753 (1953); C. A. 47, 7324 (1953).
14. А. Д. Петров и В. А. Пономаренко, ДАН 90, № 3, 387 (1953); А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и В. И. Бойков, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 504.
15. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 497.
16. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Петров, ДАН 95, 805 (1954).
17. F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 69, 2108 (1947).
18. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons 25, 37 (1946).
19. E. L. Warrick., J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).
20. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 68, 954 (1946).
21. N. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 76, 5880 (1954).
22. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 310.
23. J. M. Delfosse, Nature 137, 868 (1936).
24. H. Murata, R. Okawara, T. Watase, J. Chem. Phys. 18, 1308 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

Е. Н. РОСТОВСКИЙ, С. Н. УШАКОВ и А. Н. БАРИНОВА

О СВОЙСТВАХ РЯДА СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 1. О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СКОРОСТИ ОМЫЛЕНИЯ МОНОМЕРОВ

В последние годы было опубликовано несколько исследований, относящихся к изучению свойств гомологов винилацетата—винилформиата [1,2], виниллаурата, винилпальмитата, винилстеарата [3, 4], а также эфиров ароматических [5, 6] и фторзамещенных кислот [7]. Кроме отмеченных случаев, сведения о свойствах различных сложных виниловых эфиров обычно ограничиваются данными о температурах кипения и некоторых других физических константах мономеров. Лишь в отдельных работах [1, 3, 4] изучались более подробно свойства полимерных сложных виниловых эфиров. Следует считать целесообразным более подробное сопоставление свойств в гомологическом ряду, так как наличие в молекуле различных заместителей может значительно изменять общий результат полимеризации данного мономерного эфира, кинетику процесса, характер обрывов цепи, появление разветвленности. Существенным также является сопоставление влияния тех или иных функциональных групп, присутствующих в виниловом соединении, на свойства мономера и соответствующего полимера.

Настоящее сообщение относится к исследованию кинетики полимеризации ряда сложных виниловых эфиров, выяснению скорости их омыления и определениям температур стеклования полимеров. В следующих сообщениях будут рассмотрены другие их свойства и некоторые вопросы, относящиеся к процессам, происходящим при полимеризации.

Сопоставление кинетики полимеризации различных сложных виниловых эфиров до сих пор еще не проводилось. Нерешенным до настоящего времени является также вопрос о механизме ускорения полимеризации в средних стадиях процесса. Это ускорение отчетливо наблюдается у метакриловых производных [8] и отсутствует обычно у стирола и винилацетата. Впрочем, некоторые исследователи отметили наличие так называемого гель-эффекта и у этих мономеров [9, 10].

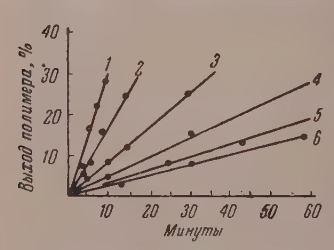
Мы изучали также кинетику омыления сложных виниловых эфиров, считая желательным в дальнейшем сопоставить скорости гидролиза мономерных и полимерных эфиров. Положительный или отрицательный индукционный эффект у различных заместителей в ацильной группе и его влияние на электрофильный характер карбонильного кислорода будут, несомненно, изменять прочность эфирной связи. Реакция омыления разных эфиров изучалась рядом исследователей [11—14]. Путем применения метода изотопного обмена было показано [11, 14], что при гидролизе эфиров карбоновых кислот большей частью разрывается связь между карбонильным углеродом и кислородом спиртового остатка. Кравченко и Пензова [12] установили следующие относительные скорости омыления: этилацетат-7,1, этилизобутират-1, этилбензоат-0,4. Аналогичная зависимость была получена Рейхером [13], который отметил также сравнительно меньшее влияние на скорость омыления природы спиртовой группы по сравнению с ацильным радикалом. Это последнее положение нашло подтверждение и в наших исследованиях.

С целью установления влияния ацильного радикала на свойства полимера определялись температуры их стеклования ($T_с$). Сопоставление различных полимеров по этому признаку облегчается тем, что $T_с$ не зависит, после некоторого предела, от величины молекулярного веса полимера [15]. Изучение температуры хрупкости и температуры стеклования для ряда полиакрилатов и полиметакрилатов со спиртовыми группами нормального и, в нескольких случаях, изостроения [16, 17] указало на наличие минимума температуры стеклования и температуры хрупкости при некоторой средней длине цепи алкильной группы и на более высокую $T_с$ у полимеров, содержащих алкильные радикалы изостроения, чем у соответствующих нормально построенных изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные виниловые эфиры: винилформиат, винилбутират, винилизобутират, винилизовалерат, винилкапронат и винилбензоат синтезировались методами, описанными нами в прежних сообщениях [2, 18]. Предпочтение мы обычно отдавали парофазному гетерогенно-каталитическому синтезу из ацетилена и кислоты, позволяющему легче получить мономеры высокой степени чистоты, совершенно необходимой для кинетических исследований полимеризации. Винилхлорацетат получался в жидкой фазе по реакции взаимодействия ацетилена с кислотой при 70—80° в присутствии ртутного катализатора. Окончательная очистка предварительно промытых, высушенных и ректифицированных мономеров производилась путем тщательной дополнительной ректификации в лабораторной колонке с головкой неполной конденсации и регулировкой количества флегмы. Для предотвращения образования и последующего распада соединений перекисного характера разгонка мономеров, кроме винилформиата и ацетата, велась под вакуумом и в атмосфере очищенного азота. В табл. 1 приводятся физические константы мономеров.

Полимеризация сложных виниловых эфиров проводилась в массе в запаянных ампулах с двумя отводами под азотом в присутствии 0,053 мол. % перекиси бензоила; температура 80 ± 0,1° поддерживалась ультратермостатом. Через соответствующие промежутки времени ампулы извлекались из термостата, быстро охлаждались и вскрывались. Выход полимера устанавливался путем определения остаточного мономера бромированием метанольным раствором брома. В некоторых случаях при более глубокой полимеризации проводилось параллельное определение количества образовавшегося полимера путем его осаждения, фильтрации и высушивания. Результаты опытов полимеризации приведены на фиг. 1. Из фиг. 1 видно, что увеличение длины ацильного радикала, а также его разветвленность уменьшают скорость полимеризации. Указанное явление может быть объяснено: а) влиянием ацильного радикала на поляризацию двойной связи и б) пространственными затруднениями, связанными со строением радикала. Винилформиат полимеризуется быстрее, чем винилацетат. При 80° и содержании перекиси бензоила 0,035 мол. % через 20 *мин* глубина полимеризации винилформиата составляет ~ 50%, а винилацетата — ~ 30%. В отличие от хлорпроизводных стирола, полимеризующихся быстрее, чем стирол [19], винилхлорацетат имеет меньшую скорость превращения, чем винилацетат. Это явление, вероятно, должно на-



Фиг. 1. Полимеризация сложных виниловых эфиров: *1* — винилацетата; *2* — винилбутирата; *3* — винилизобутирата; *4* — винилизовалериата; *5* — винилхлорацетата; *6* — винилкапроната

Таблица 1

№ по пор.	Мономеры	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
					найдено	вычислено
1	Винилформиат	46 (760)	0,9585	1,3845	17,58	17,24
2	Винилбутират	64,5 (130)	0,9299	1,4120	31,07	31,095
3	Винилизобутират	54 (125)	0,8915	1,4056	31,405	31,095
4	Винилизовалерат	50 (39)	0,8863	1,414	36,01	35,71
5	Винилкапронат	36,5 (3)	0,8870	1,4220	40,68	40,33
6	Винилбензоат	82,5 (3)	1,0678	1,5260	42,64	42,35
7	Винилхлорацетат	37 (7)	1,1864	1,4456	27,06	26,72

ходиться в связи с бо́льшей реакционноспособностью ацильной группы и усилением ее взаимодействия со свободным радикалом.

Изучение кинетики омыления сложных виниловых эфиров проводилось в спиртовом растворе едкой щелочи при 25 ± 0,2°. Концентрация щелочи после прибавления спиртового раствора эфира была равна 1/20 нормальной. Применялся 95,5%-ный этиловый спирт. Быстро омыляющиеся мономеры вводились в раствор щелочи отдельными навесками для каждой пробы; медленно омыляющиеся мономеры, что определялось в предварительных пробах, растворялись в спирте, и затем соответствующее количество этого раствора смешивалось с раствором щелочи. Через определенный промежуток времени к пробам для прекращения омыления прибавлялся охлажденный 0,1 N раствор кислоты в небольшом избытке и производилось обратное титрование. Кроме указанных в табл. 1 мономеров, проводились также опыты с этилацетатом и винилкротонатом [т. кип. 33° (17 *мм*); d_4^{20} 0,942]. Константы скорости бимолекулярной реакции и относительные скорости омыления приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Эфиры	Константа скорости омыления × 10³	Относительная скорость омыления*
1	Винилхлорацетат	348,5	600
2	Винилформиат	202,4	~350
3	Винилацетат	0,580	1
4	Этилацетат	0,592	~1
5	Винилбутират	0,1281	0,22
6	Винилизобутират	0,0727	~0,124
7	Винилбензоат	0,0563	~0,1
8	Винилизовалерат	0,0492	0,085
9	Винилкротонат	0,046	0,079
10	Винилацетат **	214,8**	370**

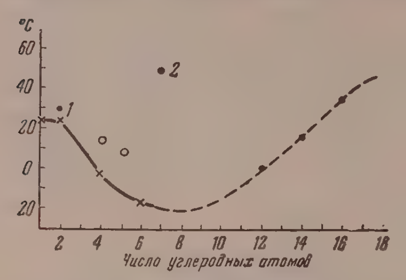
* Скорость омыления винилацетата = 1.
** Омыление водным раствором щелочи.

Специальными опытами для винилхлорацетата и хлоруксусной кислоты было показано, что ошибка от гидролитического отщепления хлора при омылении раствором щелочи не превышает при 25° 2—3%.

Согласно табл. 2, учитывая имеющиеся данные об этиловых эфирах [12, 13], можно сделать несколько заключений: зависимость скорости омыления от строения ацильной группы для виниловых эфиров приблизительно такая же, как и для этиловых. Двойная связь в спиртовом радикале мало влияет на прочность эфирной связи. Винилизобутират омыляется медленнее, чем н. бутират, что должно быть связано с индукционным влиянием (электродонорным) второй метильной группы. Присутствие хлора в ацильном радикале резко снижает прочность эфирной связи. Сопоставление кротонового и н. маслянокислого эфиров показывает, что введение двойной связи в ацильный радикал замедлило омыление почти в 3 раза. В данном случае может иметь значение влияние сопряжения. Это явление должно быть рассмотрено более широко на других примерах. Наличие в реакционной среде воды вместо этилового спирта, как видно из опытов с винилацетатом, резко (в несколько сот раз) уско-

ряет омыление. В случае других эфиров степень их растворимости в воде будет оказывать влияние на эффект ускорения омыления.

Температура стеклования полимеров определялась* по деформационной характеристике в приборе Марея [20]. Для полноты удаления мономеров или сорбированных веществ полимеры предварительно нагревались в тонких слоях под вакуумом при 60° до постоянного веса. Результаты определения T_c приводятся на фиг. 2. На фиг. 2 указаны также пунктирной кривой температуры размягчения (по литературным данным [3]) для поливиниловых эфиров кислот с 12, 14, 16 и 18 атомами углерода, определенные Портом, Хансеном, Джорданом, Дитцом и Сверном рефрактометрически. Хотя эти исследователи и относят полученные ими температуры — к фазовым переходам I рода, мы сочли возможным сопоставить эти точки с нашими данными, так как рефрактометрический метод определения температуры стеклования в других случаях, например для поливинилацетата [21, 22], дал результаты, весьма близкие к определенным нами способом Марея для того же полимера. На фиг. 2 точками *1* и *2* указаны T_c, определенные нами для поливинилхлорацетата и поливинилбензоата.



Фиг. 2. Зависимость T_c от числа углеродных атомов а ацильной группе: × — нормального строения; ⊙ — изостроения). Пунктиром обозначены данные Порта др. [3]. *1* — T_c для поливинилхлорацетата; *2* — для поливинилбензоата

Из фиг. 2 следует, что влияние боковых групп полимерных цепей и их изостроения в ряду сложных виниловых эфиров аналогично установленному ранее [16, 17] для полиакрилатов и полиметакрилатов. Повышение температуры стеклования у полимеров с длинными ацильными группами можно объяснить так же, как и для ряда акрилатов и метакрилатов [3,23] появлением кристаллической фазы. Таким образом, наличие минимума T_c в гомологическом ряду, очевидно, вызывается наложением двух факторов: 1) постепенным понижением температуры стеклования аморфной фазы при увеличении длины ацильного радикала и 2) влиянием образующихся кристаллитов. Такая закономерность должна быть общей для полимеров различных гомологических рядов.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась полимеризация в массе и скорость омыления ряда сложных виниловых эфиров, а также температура стеклования их полимеров.
2. Установлено влияние строения ацильного радикала на начальную скорость полимеризации и на кинетику гидролиза этих эфиров.
3. Выяснено, что влияние величины и строения боковых групп полимеров на их температуры стеклования имеет сходный характер в рядах сложных винильных эфиров, акрилатов и метакрилатов.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
25. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ваншейдт и Л. Ф. Челпанова, ЖОХ 20, 226 (1950).
2. С. Н. Ушаков, И. А. Арбузова и Е. Н. Ростовский, ЖПХ 20, 1013 (1947).

* Работа проводилась при участии А. И. Волковой.

3. W. Port, J. Hansen, E. Iordan, T. Deitz, D. Swern, J. pol. Sci. 7, 207 (1951).
4. L. Craig, R. Kleinschmidt, E. Miller, J. Wilkinson, R. Davis, C. Montross, W. Port, Ind. Eng. Chem. 47, 1702 (1955).
5. G. Ham, E. Ringwald, J. pol. Sci. 8, 91 (1952).
6. G. Smets, A. Hertoghe, Makromol. Chem. 17, 189 (1956).
7. F. Reid, D. Codding, T. Bovey, J. pol. Sci. 18, 417 (1955).
8. G. Schulz, E. Harborth, Makromol. Chem. 1, 106 (1947).
9. H. Melville, Nature 158, 553 (1946).
10. А. Н. Праведников, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», АН, М., 1955, стр. 320.
11. M. Polanj, A. Szabo, Trans Faraday Soc. 30, 508 (1934).
12. А. Кравченко и В. Пензова, ЖОХ 20, 2076 (1950).
13. И. А. Каблуков, Е. И. Гапон и М. А. Гриндель, Физическая и коллоидная химия, Сельхозгиз, М., 1942, стр. 156.
14. А. И. Бродский, Химия изотопов, АН, М., 1952, стр. 248.
15. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, АН, М.—Л., 1952, стр. 179.
16. C. Rehberg, C. Fisher, Ind. Eng. Chem. 40, 1429 (1948).
17. П. П. Кобеко и Н. М. Кумшацкая, Сб., посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, АН, М., 1950, стр. 242.
18. Е. Н. Ростовский и А. Н. Баринова, ЖПХ 27, 1101 (1954).
19. А. Ф. Докукина, М. М. Котон, К. Н. Крюкова, О. К. Минеева и В. А. Порибок, ЖОХ 30, 190 (1956).
20. А. И. Марей, Сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений». АН, М., 1952, стр. 274.
21. R. Wiley, J. pol. Sci. 2, 10 (1947).
22. R. Wiley, G. Brauer, J. pol. Sci 3, 455 (1948).
23. H. Kaufmann, A. Sacher, T. Alfrey, J. Fankuchen, J. Am. Chem. Soc. 70, 9147 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Л. И. ШМОНИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОГО МЕХАНИЗМА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПОЛИГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ВИНИЛАЦЕТАТУ

Реакция присоединения полигалоидных соединений углерода и кремния к виниловым соединениям под влиянием перекисей, протекающая по радикальному механизму, имеет несомненный научный и практический интерес. В настоящее время наиболее полно изучено взаимодействие полигалоидметанов и трихлорсилана с разнообразными олефинами и простыми виниловыми эфирами [1—5]. Имеется также работа, посвященная присоединению четыреххлористого кремния к олефинам и окиси углерода [6].

Менее изученной оказалась реакция взаимодействия указанных соединений со сложными виниловыми эфирамии, в частности, с винилацетатом. Имеется лишь американский патент [7] (1946 г.), в котором кратко указаны условия взаимодействия четыреххлористого углерода с винилацетатом. В результате взаимодействия получены продукты низкомолекулярной полимеризации с общей формулой $CCl_3(CH_2CHOCOCH_3)_nCl$, где n — изменяется в пределах от 1 до 8. В патенте не указан выход продукта реакции, и продукт охарактеризован только температурой кипения.

Настоящее сообщение посвящено изучению сравнительной активности четыреххлористого углерода, хлороформа, четыреххлористого кремния, трихлорсилана и этилдихлорсилана в реакции присоединения к винилацетату под влиянием перекиси бензоила, а также влияния условий реакции (концентрации, температуры, времени нагревания и количества перекиси бензоила) на выход продуктов эквимолекулярного присоединения. В случае четыреххлористого углерода выход продукта эквимолекулярного присоединения значительно возрастает с увеличением количества CCl_4 и достигает в оптимальных условиях 62%. При этом не наблюдается образования продуктов присоединения, имеющих степень полимеризации $n>1$. Реакция протекает по следующей схеме:

$$CH_2=CHOCOCH_3 + CCl_4 \rightarrow CCl_3CH_2\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}H-OCOCH_3.$$

Изменение температуры и времени нагревания заметного влияния не оказывает.

При взаимодействии винилацетата с хлороформом образования продукта эквимолекулярного присоединения ($CCl_3CH_2CH_2OCOCH_3$) не имеет места. В этом случае был выделен продукт, которому мы на основании данных элементарного анализа придаем следующее строение: CCl_3-$(CH_2CHOCOCH_3)_9CH_2CH_2OCOCH_3$. Определение же молекулярного веса указывает на то, что здесь, по-видимому, образуется смесь продуктов низкомолекулярной полимеризации с n от 6 до 9.

Представляло значительный интерес исследовать также реакцию присоединения некоторых хлорсиланов к винилацетату. Как оказалось, четыреххлористый кремний не взаимодействует с винилацетатом. В мяг-

ких условиях (60—100°, перекиси бензола 0,01 *мол*) исходные продукты возвращаются обратно, а в более жестких условиях (100°, нагревание в запаянных ампулах перекиси бензола 0,02—0,023 *мол*) имеет место полимеризация винилацетата и практически полный возврат взятого в реакцию четыреххлористого кремния. В случае трихлорсилана и этилдихлорсилана в мягких условиях реакция присоединения также не идет, но в более жестких условиях все же удается выделить продукты эквимолекулярного присоединения: $CH_2=CHOCOCH_3 + SiHCl_3 \rightarrow SiCl_3CH_2CH_2$-$OCOCH_3$.

Полученным продуктам присоединения мы приписываем строение по аналогии со строением продуктов присоединения CCl_4 к винилацетату и $SiHCl_3$ к простым виниловым эфирам [3—5], а также на основании радикального механизма этих реакций, которые можно изобразить следующим рядом уравнений:

$$CCl_4 \xrightarrow{(C_6H_5CO)_2O_2} \dot{C}Cl_3 + Cl$$

$$CCl_3 + CH_2 = CHOCOCH_3 \rightarrow CCl_3CH_2\dot{C}HOCOCH_3$$

$$CCl_3CH_2\dot{C}HOCOCH_3 + CCl_4 \rightarrow CCl_3CH_2CHClOCOCH_3 + \dot{C}Cl_3$$

$$CCl_3CH_2\dot{C}HOCOCH_3 + nCH_2 = CHOCOCH_3 \rightarrow CCl_3(CH_2CHOCOCH_3)_n \underset{|}{} CH_2\dot{C}HOCOCH_3$$

$$CCl_3(CH_2CHOCOCH_3)_n\text{—}CH_2\dot{C}HOCOCH_3 + CCl_4 \rightarrow CCl_3(CH_2CHOCOCH_3)Cl + \dot{C}Cl_3 \ldots$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшиеся в данной работе реактивы имели следующие константы: винилацетат, т. кип. 72—73°, четыреххлористый углерод, т. кип. 75—76°, четыреххлористый кремний, т. кип. 56°, хлороформ, т. кип. 60—61°, трихлорсилан, т. кип. 32—34°, этилдихлорсилан, т. кип. 74°.

Присоединение CCl_4 к винилацетату. Смесь 5 *г* винилацетата и 392 *г* CCl_4 нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником до кипения в течение 10—15 *мин*. Затем в горячий раствор добавляли 0,01 *г* перекиси бензоила и кипячение продолжали в течение 10 *ч*. После отгонки непрореагировавших CCl_4 и винилацетата остаток перегоняли в вакууме. Получено 8,7 *г* 1, 1, 1-3-тетрахлор-3-ацетоксипропана, т. кип. 60° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,445; найдено *MR* 46, 59; вычислено *MR* 46, 41

Найдено %: C 25,11; 25,18; H 2,54; 2,52; Cl 59,50; 59,55
$C_5H_6O_2Cl_4$. Вычислено %: C 25,02 H 2,55; Cl 59,11

Выход 1, 1, 1, 3-тетрахлор-3-ацетоксипропана на взятый в реакцию винилацетат 62%. По литературным данным [7], т. кип. 62,5° (0,9 *мм*).

Все остальные опыты проводились в описанных условиях. Получены следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1

Соотношение винилацетат: :CCl_4 в *мол*	Выход мономера в % (на взятый винилацетат)	Соотношение винилацетат: :CCl_4 в *мол*	Выход мономера в % (на взятый винилацетат)
1 : 1	0	1 : 10	30
1 : 2,5	8—10	1 : 20	40
1 : 5	23	1 : 40	62

Присоединение $CHCl_3$ к винилацетату. Смесь 20 *г* винилацетата, 277 *г* хлороформа и 0,05 *г* перекиси бензоила нагревали, как описано для реак-

ции с CCl_4. В результате разгонки реакционной массы получено обратно 260 *г* хлороформа и 25 *г* светло-желтого не перегоняющегося при 1 *мм* остатка. Переосажденный из бензола петролейным эфиром остаток содержал галоид. После высушивания в вакуум-эксикаторе при 40—60° (значительное потемнение) вещество сдано на анализ.

Найдено %: C 49,32; 49,40; H 6,34; 6,49; Cl 10,33; 10,57
$C_{41}H_{61}O_{20}Cl_3$. Вычислено %: C 50,00; H 6,20; Cl 10,80

Данные анализа отвечают формуле: $CCl_3(CH_2CHOCOCH_3)_9CH_2CH_2OCO$-$CH_3$, $n = 9$, найдено M 839; 833; вычислено (для смеси с $n = 6, 7, 8, 9$) M 869.

Присоединение $SiCl_4$ к винилацетату. Смесь 10 *г* винилацетата, 205 *г* $SiCl_4$ и 0,02 *г* перекиси бензоила нагревали, как описано для реакции с CCl_4. При разгонке реакционная смесь перегонялась без остатка, и дестиллат представлял собой смесь исходных веществ. Все остальные опыты проводили в запаянных ампулах и результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Количество в *г*			Время нагревания в часах	Температура в °C	Примечание
	винилацетата	$SiCl_4$	перекиси бензоила			
1	4,5	200	0,01	10	100	Реакционная смесь перегналась без остатка
2	8,6	34	0,6	10	100	Получено обратно 32,7 *г* $SiCl_4$ и 7,5 *г* полимерного остатка
3	8,6	34	0,6	5	60	Получено обратно 34 *г* $SiCl_4$ и 7,8 *г* полимерного остатка
4	8,6	34	0,6	8 мес.	Комн.	Получено обратно 33 *г* $SiCl_4$ и 7,5 *г* полимерного остатка

Присоединение $SiHCl_3$ к винилацетату. 1. Смесь 13 *г* винилацетата, 30,8 *г* $SiHCl_3$ и 0,02 *г* перекиси бензоила нагревали в запаянной стеклянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 40 *ч*. В результате разгонки реакционной смеси получено обратно 28,2 *г* $SiHCl_3$, 7,2 *г* винилацетата и 4,5 *г* темного не перегоняющегося при 1 *мм* остатка. 2. Смесь 30 *г* винилацетата, 53 *г* $SiHCl_3$ и 1,8 *г* перекиси бензоила нагревали, как указано выше, в течение 20 *ч*. При разгонке реакционной смеси получено обратно 41 *г* $SiHCl_3$, 8,6 *г* винилацетата, 5,5 *г* промежуточных фракций, 15 *г* неперегоняющегося остатка и 8 *г* β-трихлорсилилэтилацетата в виде бесцветной подвижной, дымящей на воздухе жидкости с т. кип. 64,5—66,5° (6 *мм*)

Найдено %: C 21,98; 21,80; H 3,11; 3,17; Cl 47,93; 47,30; Si 13,05; 12,87
$C_4H_7O_2Cl_3Si$. Вычислено %: C 21,69; H 3,18; Cl 48,01; Si 12,67

Присоединение $C_2H_5SiHCl_2$ к винилацетату. Смесь 20 *г* винилацетата, 52 *г* $C_2H_5SiHCl_2$ и 1,2 *г* перекиси бензоила нагревали, как описано для реакции с $SiHCl_3$. В результате разгонки реакционной смеси получено обратно 52 *г* смеси $C_2H_5SiHCl_2$ и винилацетата, 2 *г* промежуточных фракций, 9 *г* неперегоняющегося остатка и 5,3 *г* β-дихлорэтилсилилэтилацетата в виде бесцветной, подвижной, дымящей на воздухе жидкости с т. кип. 65° (2 *мм*)

Найдено %: C 33,76; H 5,60; Cl 32,60; Si 13,25
$C_6H_{12}O_2SiCl_2$. Вычислено %: C 33,50; H 5,62; Cl 32,96 Si 13,04

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие CCl_4, $CHCl_3$, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ и $C_2H_5SiHCl_2$ с винилацетатом под влиянием перекиси бензоила.

2. Установлено, что выход продукта эквимолекулярного присоединения CCl_4 к винилацетату возрастает с увеличением количества CCl_4. Улучшен выход продукта и уточнены его константы.

3. Впервые получены продукты эквимолекулярного присоединения $SiHCl_3$ и $C_2H_5SiHCl_2$ к винилацетату. Установлено, что $SiCl_4$ не взаимодействует с винилацетатом в присутствии перекиси бензоила (в изученных условиях). При взаимодействии $CHCl_3$ с винилацетатом образуется смесь продуктов низкомолекулярной полимеризации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, J. Am. Chem. Soc. 69, 1100 (1947).
2. C. A. Burkhard, B. H. Krieble, J. Am. Chem. Soc. 69, 2687 (1947); L. H. Sommer и др. J. Am. Chem. Soc. 69, 188 (1947); E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 487 (1948); A. I. Barry, L. De Pree, I. W. Gilkey, D. E. Hook, J. Am. Chem. Soc. 69, 2916 (1947); D. L. Baily, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem. 46, № 11, 2363 (1954).
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, М. М. Зверов и Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1236; А. В. Богданова и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, 1957, 224.
4. M. et M-me Emile Levos, C. r. 230, 1669 (1950).
5. R. Calas, Duffaunt, T. Valade, Bull. 6, 790 (1955).
6. Русск. пат. 44934 (1935); C. A. 4502 (1936).
7. Ам. пат. 396261 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Э. С. ШАПИРО и Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 10. О РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА К ВИНИЛЛАКТАМАМ

Реакции присоединения по двойной связи виниллактамов общей формулы $\underbrace{CO - N}_{(CH_2)_n} - CH = CH_2$ в литературе практически не освещены и явились предметом подробного изучения в нашей лаборатории. Исследование некоторых свойств винилкапролактама и винилпирролидона показало, что они, как и простые виниловые эфиры, способны гидролизоваться количественно по ионному механизму в кислой среде [1]. Реакция присоединения спиртов к винилкапролактаму [2] протекала с образованием алкоксиэтилиденлактама лишь на 8% — процесс осложнялся побочными реакциями. Известно, что присоединение спиртов к винилалкиловым эфирам осуществлялось количественно [3]. Поведение виниллактамов в указанной реакции находится в большей аналогии с поведением тиовиниловых эфиров, в частности винилэтилсульфида [4]. Реакция гидрогалоидирования виниллактамов проходит количественно, но конечные продукты крайне неустойчивы.

Таким образом, виниллактамы в реакциях, протекающих по ионному механизму, проявили заметные различия в сравнении с винилалкиловыми эфирами. Напротив, виниллактамы хорошо полимеризуются под воздействием радикальных катализаторов — H_2O_2 [5, 6], динитрила азоизомасляной кислоты [7], что указывает на их большую склонность к свободнорадикальным превращениям. В этой связи представлялось перспективным изучение путей синтеза сернистых веществ на основе виниллактамов, осуществив реакцию присоединения к ним сероводорода по радикальному механизму. Ранее [8—10] эта реакция была исследована на примере простых виниловых эфиров; в качестве универсального катализатора в реакции аномального присоединения сероводорода и меркаптанов к виниловым эфирам любого строения [11] был предложен динитрил азоизомасляной кислоты.

Присоединение сероводорода проводилось нами в присутствии указанного катализатора на примере винилкапролактама и винилпирролидона при комнатной температуре и нагревании, в отдельных опытах — в среде диоксана как растворителя. Следует заметить, что применение последнего не внесло существенных изменений в ход синтеза, как это видно из опытов 2 и 6 табл. 1. Более существенно сказывается температура: при нагревании значительно ускоряется процесс (табл. 1).

Реакция проходит в две стадии:

$$1)\ \underbrace{CO - N}_{(CH_2)_n} - CH = CH_2 + H_2S \rightarrow \underbrace{CO - N}_{(CH_2)_n} - CH_2CH_2SH$$

$$2)\ \underset{\diagdown(CH_2)_n\diagup}{CO-N}-CH=CH_2+HSCH_2CH-\underset{\diagdown(CH_2)_n\diagup}{N-CO}\rightarrow \begin{matrix}(CH_2)_n\\ CO-N-CH_2CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ \diagdown S\\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ \diagup \\ CO-N-CH_2CH_2\\ (CH_2)_n\end{matrix}$$

Установлено, что для виниллактамов реакция протекает с значительно меньшей скоростью, чем для винилалкиловых эфиров, при этом наблюдаются другие соотношения скоростей между обеими ее стадиями. Так, в случае винилалкиловых эфиров несколько большей скоростью обладала первая стадия реакции, и применением двух-трехкратного избытка одного из исходных веществ можно было сдвигать процесс в сторону преимущественного образования либо тиола, либо сульфида [10, 11]. На примере виниллактамов пришлось применять значительно больший избыток (порядка 11—13 *мол*) сероводорода с целью получения свободного тиола; при этом выходы последнего оставались низкими — процесс неизменно сопровождался сульфидообразованием. По-видимому, вторая стадия реакции обладает большей скоростью по сравнению с медленно протекающей первой стадией присоединения сероводорода к исходному виниллактаму. Об этом наглядно говорят данные табл. 1 и 2.

Рассматриваемая свободно-радикальная реакция очень чувствительна к чистоте исходных веществ. Продукты окисления, образующиеся при длительном хранении виниллактамов в соприкосновении с воздухом, как это имело место и на примере винилалкиловых эфиров [10, 12], заметно тормозят реакцию. Так, длительно хранившийся образец винилкапролактама, хотя и перегонялся непосредственно перед опытом, не давал индивидуальных продуктов присоединения. В опытах с винилпирролидоном трудно было достигнуть полной воспроизводимости результатов; во всех случаях оставались следы исходного вещества, реакция протекала с меньшими выходами и зависела от тщательности очистки исходного винилпирролидона. Не удалось на основе последнего выделить в достаточно чистом виде с удовлетворительным выходом тиол — он был нами синтезирован, исходя из N [β-хлорэтил]-пирролидона и NaSH.

Представляло трудность разделение конечных продуктов реакции. Вакуумная разгонка приводила к разложению; например в опытах с винилкапролактамом в качестве основного продукта распада мы неизменно выделяли капролактам. Была разработана методика разделения продуктов способом экстракции. Интересно отметить, что во всех опытах с винилкапролактамом при разбавлении реакционной массы эфиром мы выделяли незначительные количества сероводородной соли капролактама. Аналогичного продукта мы не обнаружили в опытах с винилпирролидоном так же, как и не наблюдали распада с отщеплением винильной группы.

Синтезированные тиолы — бесцветные, прозрачные, довольно вязкие жидкости, перегоняющиеся без разложения в вакууме; растворимы во всех органических растворителях. Сульфиды — вещества кристаллические, имеющие четкие температуры плавления, легко растворимы во всех органических растворителях и частично в водно-эфирных смесях. Своеобразно поведение синтезированных сульфидов и тиолов в реакции со спиртовым раствором сулемы. Вместо образования обычных комплексных соединений с сульфидами и меркурхлоридов на основе тиолов в данном случае происходит полный распад органической молекулы; при этом осадки, выделенные как на основе тиолов, так и сульфидов, имели в своем составе идентичное и крайне низкое процентное содержание углерода. Разрушение шло в обоих случаях с выделением HCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилкапролактам: т. кип. 116—117° (10 *мм*); 95° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5130. Винилпирролидон: 78—79° (6 *мм*); 65—64,5° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5120 [15]. Работа проводилась с жидким сероводородом по методике, подробно описанной ранее [10]. Навески катализатора, виниллактама (в отдельных опытах навеска растворителя) вносились в тарированную ампулу с перетяжкой, куда конденсировался сероводород. По достижении нужного привеса ампула запаивалась в вакууме. В некоторых опытах с винилкапролактамом запайка проводилась без эвакуирования. Существенной разницы не наблюдалось. Ампулы, в которых содержался большой избыток сероводорода, переносились в замороженном состоянии в автоклав, куда для уравновешивания давления из баллона подавалось 15—16 *атм* азота. Если реакция проводилась при нагревании, ампулы помещались в металлический кожух и нагревались в водяном термостате. По окончании реакции ампулы осторожно помещались в дьюаровский сосуд с жидким азотом и вскрывались в замороженном состоянии. Избыточный сероводород испарялся. Реакционная масса подвергалась последующей обработке.

I. Взаимодействие сероводорода с винилкапролактамом

Результаты серии опытов, в которой обработка проводилась методом экстракции, сведены в табл. 1. Ниже подробно описаны по одному опыту различного способа обработки реакционной массы.

а) **Разделение продуктов методом разгонки.** Опыт I. Взято 8 *г* винилкапролактама, 2,7 *г* сероводорода (соотношение 1 : 1,4 *мол*), 0,02 *г* динитрила азоизомасляной кислоты. После 7 суток, в том числе 43 *ч* нагревания при 60°, ампула вскрыта; привес 2 *г*. Реакционная масса разогнана из колбы с саблеобразным отводом. Получено: фр. 1, т. кип. 123—126° (4—4,5 *мм*), 3 *г*. Остаток в колбе — 5,8 *г* — смола. Фракция I быстро закристаллизовалась и представляла собой капролактам (смешанная проба этой фракции с заведомым капролактамом расплавилась при 70°) т. е. не обнаружила депрессии.

Таким образом, обработка реакционной массы показала, что вакуумная разгонка сопровождается разложением и не приводит к выделению индивидуальных сернистых веществ.

б) **Разделение продуктов методом экстракции.** В тех опытах, где в качестве растворителя применялся диоксан, его отгоняли предварительно в вакууме, а реакционная масса разбавлялась эфиром. Опыт 11. Взято 12,3 *г* винилкапролактама, 44 *г* сероводорода (соотношение 1 : 14,6 *мол*), 0,03 *г* катализатора. Ампула вскрыта после 30 суток стояния при температуре 17—20°. Реакционная масса разбавлялась эфиром, при этом хлопьями оседало белое порошкообразное вещество. После фильтрования вес его 0,1 *г*; вещество многократно промывалось эфиром, доводилось до постоянного веса сушкой в вакуум-эксикаторе; оно оказалось не растворимым в органических растворителях, неплавким и по анализу соответствовало сероводородной соли капролактама $\mathrm{CO{-}NH \cdot H_2S}$ / $\mathrm{(CH_2)_5}$ (цикл).

Найдено %: C 48,78; 48,88; H 8,86; 8,94; S 21,27; 21,53; N 9,69; 9,66
$C_6H_{13}ONS$. Вычислено %: C 48,94; H 8,90; S 21,78; N 9,51

Эфирный раствор обрабатывался 10%-ным раствором KOH. Отделялся эфирный слой, промывался водой, сушился свежепрокаленным Na_2SO_4. По удалении эфира вещество закристаллизовалось в виде длинных иголочек; вес этой сульфидной фракции — 6,1 *г*, или 44,2% от теорет. Отмы-

тые несколько раз эфиром, отжатые на фарфоровой тарелке, кристаллы β, β′- дикапролактамдиэтилсульфида плавились при 83°.

Найдено %: C 61,34; 61,61; H 8,89; 9,04; S 10,33; 10,27; N 8,91; 9,01
$C_{16}H_{28}N_2O_2S$. Вычислено %: C 61,50; H 9,03; S 10,26; N 9,03

Оставшийся водно-щелочной слой разлагался 1 *N* HCl, выделившийся тиол экстрагировался эфиром, вытяжка также промывалась водой и сушилась. Вес тиольной фракции после отгонки эфира — 6,9 *г*, 41,1%. После двукратной разгонки вещество обладало постоянными константами: т. кип. 113—114° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5254; d_4^{20} 1,1019; найдено *MR* 48,22; вычислено *MR* 48,58 и представляло собой β-капролактамэтилмеркаптан

$$\begin{array}{l} CO - N - CH_2CH_2SH \\ \quad \diagdown \;\; \diagup \\ \quad (CH_2)_5 \end{array}$$

Найдено %: C 55,62; 55,25; H 8,64; 8,55; S 18,46; 18,50; N 8,30; 8,42
$C_8H_{15}ONS$. Вычислено %: C 55,45; H 8,73; S 18,51; N 8,08

Опыт 7. Проводился на образце длительно хранившегося винилкапролактама. Условия приведены в табл. 1. Обработка реакционной массы проводилась методом экстракции. Сероводородная соль капролактама отсутствовала. Предполагаемая сульфидная фракция весом 6,5 *г* оказалась низкомолекулярным полимерным продуктом, не содержащим сульфида. Из тиольной фракции весом 12 *г* после трехкратной разгонки, сопровождавшейся большим осмолением, выделена широкая фракция с т. кип. 120—127° (4 *мм*), весом 6 *г*, закристаллизовавшаяся в приемнике. Смешанная проба этого вещества с заведомым капролактамом расплавилась при 70°. Таким образом, продукт распада и в этом случае — капролактам.

Таблица 1

Присоединение сероводорода к винилкапролактаму

(катализатор — 0,2 вес. %)

опыта	Колич. H_2S в *мол* на 1 *мол* винил-лактама	Продолжительность опытов		Выход продуктов реакции			
		время в сутках	из них нагрев в часах (в °C)	$CO-NH\cdot H_2S$ $\diagdown\diagup$ $(CH_2)_5$ в *г*	тиола в %	сульфида в %	общий в %
2*	1,4	13	43 (60)		4	87,9	91,9
6*	11,4	27	— (20)	0,1	43,3	39,2	82,5
3	0,9	25	— (20)	0,2	6,1	72,3	85,4
4	3,3	17	— (20)	0,1	14,6	61,8	76,3
7**	13,4	15	— (20)	Отсутств.	Индив. прод. не выделены		
8	1,2	13	55 (60)	0,1	3,1	84,5	87,6
9**	1,2	13	55 (60)	Отсутств.	Индив. прод. не выделены		
10**	13,3	30	— (20)	»	»	» »	»
11	14,6	30	— (20)	0,1	41,1	44,2	85,3
13	1,0	7	35 (60)	0,1	4,8	82,6	87,4

* В опытах 2, 6 в качестве растворителя применялся диоксан.
** В опытах 7, 9, 10 применялся винилкапролактам, длительно хранившийся; перегонялся перед опытом.

II. Взаимодействие сероводорода с винилпирролидоном

Данные некоторых опытов сведены в табл. 2. В этих опытах разделение продуктов проводилось методом экстракции, хотя в этом случае обработка осложнялась несколько большей растворимостью сернистых веществ, синтезированных на основе винилпирролидона. При этом обнаружилось, что жидкость, отделенная от массы кристаллов сульфидной фракции, давала йодоформенную реакцию [13], характерную для виниллактамов. По-видимому, оставались следы не вошедшего в реакцию винилпирролидона. Вакуумная разгонка также оказалась мало пригодной.

Опыт 1. Условия опыта в табл. 2. Разбавленная эфиром реакционная масса обрабатывалась 10%-ным раствором КОН. При этом оказалось, то в щелочной экстракт перешла и сульфидная фракция — эфирный

Таблица 2

Присоединение сероводорода к винилпирролидону

(катализатор — 0,2 вес. %)

№ опыта	Количество H_2S в *мол* на 1 *мол* винил-лактама	Продолжительность опыта		Выход продуктов реакции		
		время в сутках	нагрев в часах (в °С)	тиола в %	сульфида в %	общий в %
1	3	20	— (20)	—	73,4	73,4
3	12,5	27	— (20)	10,4	63,8	74,2
5	1,24	9	35 (60)	7,1	64,5	71,9
6	1,2	19	— (20)	—	87	87
7	12,4	12	— (20)	8,5	71,3	79,5
8	12,3	21	— (20)	5,7	80,8	86,5

слой практически не содержал сульфида. Щелочной раствор обрабатывался 1 *N* HCl, после чего тиольная фракция извлекалась эфиром; из нее было выделено 1,71 *г* вещества с тиольными свойствами. Из солевого раствора в вакууме на холоду отгонялась вода; сухой остаток извлекался эфиром, после отгонки которого осталось 9,5 *г* вещества, через сутки закристаллизовавшегося. Кристаллы имели вид прямоугольных пластинок, плавились при 101,5° и представляли собой β, β′-дипирролидонилдиэтилсульфид; выход 73,4%

Найдено %: C 56,15; 56,23; H 7,79; 7,81; S 12,69; 12,41; N 10,75; 10,58
$C_{12}H_{20}N_2O_2S$ Вычислено %: C 56,22; H 7,86; S 12,51; N 10,93

Опыт 2. Взято винилпирролидона 10,4 *г*, сероводорода 9 *г* (соотношение 1 : 2,9 *мол*), динитрила азоизомасляной кислоты 0,02 *г*. После 24 суток при температуре 17—20° ампула вскрыта; привес — 2,2 *г*. После трех разгонок, сопровождающихся осмолением реакционной массы, выделено:

Фр. I, т. кип. 75—80° (4 *мм*); 0,9 *г*; n_D^{20} 1,5200
Фр. II, т. кип. 80—110° (4 *мм*); 0,4 *г*; n_D^{20} 1,5275
Фр. III, т. кип. 191—193° (3,5 *мм*); 3,1 *г*,

густовязкое темно-желтого цвета вещество.

Фракция I после повторной разгонки имела т. кип. 73—74° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5120 и представляла собой винилпирролидон, не вошедший в реакцию. Фракция III при внесении кристалла заведомого сульфида закри-

сталлизовалась. Отмытые, как в опыте 1, кристаллы расплавились при 101,5°. Таким образом, в результате разгонки удается выделить сульфидную фракцию, но с большими потерями.

Синтез β-пирролидонилэтилмеркаптана

Синтез β-пирролидонил этилмеркаптана мы осуществили исходя из N-[β-хлорэтил]-пирролидона и NaSH по методике, аналогично примененной Беннетом [17] для получения монотиоэтиленгликоля. Исходный хлорид

```
CH₂ — CH₂
|      |
CH₂    CO
  \   /
   N — CH₂CH₂Cl
```

обладал следующими константами: т. кип. 119—121° (7,3 *мм*); n_D^{18} 1,4968. Опыт проводился в приборе с мешалкой. 26 *г* кристаллического $Na_2S \cdot 9H_2O$ расплавлены на водяной бане (80—90°); в течение 10 *мин* пропускался сильный ток сероводорода — раствор обесцветился. После охлаждения до 50° из капельной воронки в течение 15—20 *мин* добавлено 15 *г* хлорида. Выпал обильный осадок соли. При температуре 50—65° продолжено размешивание реакционной массы; в контрольную склянку бурно поступал сероводород. По охлаждении содержимое колбы обработано 14 *мл* ледяной уксусной кислоты; жидкость сливалась в делительную воронку, куда добавлены эфирные вытяжки от экстракции осадка, проводившейся несколько раз. После сушки и отгонки эфира вес продукта составил 13 *г*. При разгонке в вакууме выделена основная фракция с т. кип. 125—127° (4,5 *мм*); n_D^{20} 1,5290; 9 *г*.

После второй разгонки константы вещества более не менялись: т. кип. 123—124° (3,5—4 *мм*); 118—119° (2 *мм*); 131—132° (5,5 *мм*); n_D^{20} 1,5300; d_4^{20} 1,1469; найдено *MR* 39,35; вычислено *MR* 39,11. Вещество получено с выходом 61% и представляло собой β-пирролидонилэтилмеркаптан

```
CO — N — CH₂CH₂SH
  \   /
  (CH₂)₃
```

Найдено %: C 49,24; 49,26; H 7,55; 7,53; S 21,96; 21,84
$C_6H_{11}ONS$. Вычислено %: C 49,62; H 7,64; S 22,08

Действие спиртового раствора сулемы на сульфид и тиол. К спиртовому раствору сульфида и тиола (приготовленных на основе винилкапролактама) добавлялся 20%-ный спиртовый раствор $HgCl_2$. С разогреванием выпали желтоокрашенные осадки, принимавшие постепенно кремовый цвет. Раствор над осадком в обоих случаях давал кислую реакцию в присутствии метилоранжа. Осадки фильтровались, промывались спиртом и эфиром, доводились до постоянного веса в вакуум-эксикаторе; они оказались неплавкими. Данные микроанализа:

Образец сульфидный	Образец тиольный
C в %: 3,65; 3,76	C в %: 3,69; 3,48
H в %: 0,80; 0,83	H в %: 0,98; 0,84

ВЫВОДЫ

1. Изучена свободно-радикальная реакция присоединения сероводорода к виниллактамам. Показано, что на основе винилкапролактама и винилпирролидона могут получаться сульфиды и тиолы с общим выходом 75—85%.

2. Установлено, что вторая стадия реакции обладает большей скоростью, что приводит к преимущественному образованию сульфида. Синтез тиола на основе винилкапролактама с выходом 40—45% удалось осуществить применением 11—13 молярного избытка сероводорода.

3. Показано, что реакция присоединения сероводорода к винилкапролактаму тормозится в случае, если последний длительно хранился в соприкосновении с воздухом.

4. Синтез тиола с пирролидоновым кольцом осуществлен с выходом 60% по реакции между N-(β-хлорэтил) пирролидоном и NaSH.

Институт органической химии
им Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 689.
2. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ 24, 1576 (1954).
3. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946); Изв. АН СССР, ОХН 1948, 453; ЖОХ 18, 451 (1948).
4. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 154.
5. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 108.
6. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Медзыховская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 682.
7. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 919.
8. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 438, № 5, 560.
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 478.
10. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 292, 303.
11. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 734.
12. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 357.
13. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 615.
14. G. M. Bennet, Soc. 119, 422 (1921); 2139 (1922).
15 М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, 1957, 1457.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

М. И. БАТУЕВ, А. П. МЕЩЕРЯКОВ и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НИЗШИХ ПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА

Обнаруженная впервые Бутлеровым склонность изобутилена к полимеризации была затем изучена в ряде работ самого Бутлерова [1], а также в работах Вагнера [2], Прилежаева [3], Эльтекова [4], Лебедева [5], Уитмора [6], Петрова [7], Топчиева [8] и др. Полимеризация изобутилена

$$(CH_3)_2C=CH_2 \qquad (I)$$

происходит как при одном нагревании без катализаторов [5], так и в присутствии тех или иных кислых катализаторов (серная кислота, флоридин, эфират фтористого бора $(C_2H_5)_2O \cdot BrF_3$, $ZnCl_2$) и др. Полимеризация изобутилена представляет обратимый процесс [5], направление и скорость которого зависят от многих условий — температуры, природы катализаторов и их дозировки, примесей, растворителей и т. д. При 200° и выше преобладает деполимеризационное течение процесса и практически в этих условиях наблюдается образование в лучшем случае лишь димеров и тримеров. В специальных условиях полимеризация изобутилена может быть направлена ступенчато, в частности, с образованием низших полимеров [5]. При низкотемпературной каталитической полимеризации (до —80° и ниже) последняя протекает с образованием линейных полимеров, бурно, с большим выделением тепла, практически заканчивается за доли секунды; молекулярный вес так получающихся полимеров по данным последнего времени может достигать 500 000 и более.

Д и м е р изобутилена — диизобутилен — был детально исследован Бутлеровым [1], Вагнером [2], Прилежаевым [3]; ими установлено, что диизобутилен представляет смесь двух изомеров [5] (II) и (III) с преобладанием (II) [9]:

$$(CH_3)_3C-CH_2-C(=CH_2)CH_3 \quad (II); \qquad (CH_3)_3C-CH=C(CH_3)_2 \quad (III)$$

Позже были получены спектры комбинационного рассеяния света как этих двух индивидуальных изомеров в отдельности [10], так и диизобутилена [11] как смеси изомеров (II) и (III). Сравнение интенсивностей частот двойных связей по этим данным дает полное основание заключить, что диизобутилен состоит на 76% из изомера (II) и лишь на 24% из изомера (III). Эти данные находятся в согласии с химическими данными Уитмора [12], согласно которым в диизобутилене на долю изомера (II) приходится ~80%, на долю изомера (III) ~20%. По данным [10], изомер (II) с двойной связью на конце цепи характеризуется более низкой колебательной частотой этой связи (1648 *см*$^{-1}$), чем изомер (III) (1667 *см*$^{-1}$), у которого двойная связь расположена внутри цепи.

Т р и м е р изобутилена — триизобутилен — был выделен Бутлеровым в виде, как он полагал, одного из возможных изомеров, которому приписал строение:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C & & CH_3\\ & \rangle C = C \langle & \\ (CH_3)_3C & & CH_3\end{matrix}$$

(IV)

До последнего времени этот изомер не получен и в тримерной фракции изобутилена не идентифицирован. Лебедев и Коблянский показали [5], что тримерная фракция изобутилена, выделенная по Бутлерову, состоит на самом деле из преобладающей низкокипящей части (179—181°, испр.) и незначительной высококипящей (195—196°, испр.), однако формул строения изомеров триизобутилена они не установили.

Уитмор с сотрудниками [6] на основании обширных химических исследований пришли к заключению, что низкокипящая часть тримерной фракции состоит из изомеров (V) и (VI), высококипящая — из изомеров (VII) и (VIII):

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3, \quad (V)$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3, \quad (VI)$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_3, \quad (VII)$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)-CH_3 \quad (VIII)$$

Все четыре изомера составляют тримерную фракцию в следующем количественном отношении (6) : (V) : (VI) : (VII) : (VIII) = 54 : 36 : 5 : 5, т. е. и по данным Уитмора подавляющая часть тримерной фракции приходится на низкокипящие первые два изомера (90%). Это утверждение находит подтверждение и в работе других авторов [13].

Структура т е т р а м е р а, а тем более в ы с ш и х п о л и м е р о в, химически не определялась. На основании тех или иных ограниченных данных высказывались лишь предположения о возможном их строении*. Лебедев подчеркнул и экспериментально подтвердил [5] преобладание не активных в отношении дальнейшей полимеризации форм полимеров в низших фракциях, начиная с тримерной, в отличие от преобладания активной формы изомера (II) в димерной фракции, не говоря уже о самом весьма активном мономере (I).

Как видно из изложенного, неактивными формами, начиная с тримеров, являются изомеры типа (V), (VI), выключающиеся из дальнейшей полимеризации, и поэтому накапливающиеся в низших фракциях. Линейная цепная полимеризация идет через образование высокополимерных форм типа (VII) непременно в среде мономера, а также и димера [5]; на высших ступенях полимеризации последняя обрывается с образованием неактивных форм типа (V), (VI) и им подобных.

Недавно появились работы Гросса, Нельсона, Слободина, Марковой [15], в которых на основании, главным образом оптических данных (определение положения двойной связи в молекуле методом комбинационного

* Отметим, что определение структуры полимеров изобутилена методом деструкции их в жестких условиях едва ли может дать непосредственные сведения о строении скелета исходного полимера, так как в процессе деструкции могут происходить различного рода превращения с самими осколками полимера. Заключения, сделанные на основании этого метода, могут иметь только предположительное значение [14].

рассеяния света), выдвигаются положения, находящиеся в противоречии с изложенными выше результатами химических и оптических исследований. Так, указанные авторы по соотношению интенсивностей двух частот двойных связей в полученном ими спектре комбинационного рассеяния света диизобутилена* нашли, что в диизобутиленовой фракции нет резкого преобладания изомера (II), но что оба изомера находятся в ней примерно *равном* количественном отношении.

В тримерной фракции полимеризата изобутилена, полученного в присутствии флоридина, Гросс с соавторами нашли как более низкие две частоты — 1636 и 1652 *см*$^{-1}$, по их мнению, являющиеся результатом расщепления частоты 1644 *см*$^{-1}$ благодаря ферми-резонансу или поворотной изомерии, так и более высокую частоту — 1671 *см*$^{-1}$. Учитывая данные [10], согласно которым низкая частота двойной связи (в тримере, по Гроссу с соавторами, расщепленная на две) характеризует изомер диизобутилена (II) с двойной связью на конце цепи, а высокая — изомер (III) с двойной связью в середине цепи, Гросс с соавторами на основании полученных ими результатов о частотах двойных связей и некоторых других пришли к выводу, что «образующийся при полимеризации триизобутилен состоит из форм, имеющих двойную связь как на конце цепи, так и в середине... Из соотношения интенсивностей для частот двойной связи... следует заключить, что изомеры, имеющие двойную связь в середине цепи, присутствуют в меньшем количестве» [15].

Так как под изомером с двойной связью на конце цепи Гросс с соавторами понимают для димера — изомер (II), для тетрамера и пентамера только изомеры (IX) и (X), а для полимера изобутилена вообще — только изомер типа (XI)

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_3 \qquad \text{(II)}$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_3 \qquad \text{(IX)}$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_3 \qquad \text{(X)}$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2\ldots\ldots CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_3 \qquad \text{(XI)}$$

то читатель их статей вправе заключить, что и под тримером с двойной связью на конце цепи они понимают только изомер (VII). В таком случае заключение Гросса с соавторами, что тримерная фракция состоит в большей своей части из изомера с двойной связью на конце цепи, находится в резком противоречии с приведенными выше результатами химических исследований других авторов.

Начиная с тетрамерной фракции **, Гросс с сотрудниками в комбина-

---

* Диизобутилен полимеризован Гроссом с соавторами из мономера изобутилена серной кислотой.

** Тримерная, тетрамерная, пентамерная фракции и полимер с молекулярным весом 800 были получены Гроссом с соавторами полимеризацией изобутилена над флоридином.

ционных спектрах не обнаружили повышенной частоты двойной связи в области 1670 *см*$^{-1}$, а только лишь пониженную частоту, также расщепленную на две (1636 и 1652 *см*$^{-1}$); на этом основании они пришли к заключению, что в тетрамерной фракции практически имеется изомер с двойной связью только на конце цепи, именно — изомер (IX). Тем самым сделанное авторами предположительное допущение о наличии в тетрамерной фракции, кроме изомера (IX), еще двух изомеров

$$
\begin{array}{ccc}
 & & \mathrm{C} \\
 & & | \\
 & & \mathrm{C-C-C} \\
\mathrm{C} & & | \\
| & \diagup & \mathrm{C} \\
\mathrm{C-C-C=C} & & \\
| & \diagdown & \mathrm{C} \\
\mathrm{C} & & | \\
 & & \mathrm{C-C-C} \\
 & & | \\
 & & \mathrm{C}
\end{array}
\qquad ; \qquad
\begin{array}{c}
\mathrm{C} \qquad\quad \mathrm{C} \qquad\quad \mathrm{C} \qquad\qquad\quad \mathrm{C} \\
| \qquad\qquad | \qquad\qquad | \qquad\qquad \diagup \\
\mathrm{C-C-C-C-C-C-C=C} \\
| \qquad\qquad | \qquad\qquad | \qquad\qquad \diagdown \\
\mathrm{C} \qquad\quad \mathrm{C} \qquad\quad \mathrm{C} \qquad\qquad\quad \mathrm{C}
\end{array}
$$

(XII) (XIII)

они сами считают ими же опровергнутым. Однако, учитывая неточность метода, Гросс с соавторами допустили, что изомеры (XII) и (XIII) могут присутствовать в количестве, не превышающем 5%, оставаясь практически не обнаруживаемыми.

В отношении тетрамера авторы пытались доказать принятую ими его структуру (IX) и химически — исследованием состава продуктов озонирования полученного ими тетраизобутилена. Они пишут [15]: «Химические данные полностью согласуются с результатами, полученными на основании спектров комбинационного рассеяния». Однако безусловность их химического доказательства следует сразу же отвести: выделенные ими муравьиная кислота, триметилуксусная, формальдегид и кетон с молекулярным весом 230 (авторы не определили его строения) могут быть получены и в результате озонирования другой структуры тетраизобутилена, например

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{CH_3} \qquad\qquad \mathrm{CH_3} \qquad\qquad \mathrm{CH_2} \qquad\qquad \mathrm{CH_3} \\
| \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad \| \qquad\qquad\qquad | \\
\mathrm{CH_3-C-CH_2-C-CH_2-C-CH_2-C-CH_3,} \\
| \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
\mathrm{CH_3} \qquad\qquad \mathrm{CH_3} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mathrm{CH_3}
\end{array}
$$

(XIV)

даже не упоминаемой среди предположенных ими возможных структур.

В отношении пентамерной фракции Гросс с соавторами допускают («исходя из структурно-химических соображений» [15]) возможным наличие только двух форм — (X) и (XV)

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{CH_3} \qquad\quad \mathrm{CH_3} \qquad\quad \mathrm{CH_3} \qquad\quad \mathrm{CH_3} \qquad\qquad\quad \mathrm{CH_3} \\
| \qquad\qquad | \qquad\qquad | \qquad\qquad | \qquad\qquad \diagup \\
\mathrm{CH_3-C-CH_2-C-CH_2-C-CH_2-C-CH=C} \\
| \qquad\qquad | \qquad\qquad | \qquad\qquad | \qquad\qquad \diagdown \\
\mathrm{CH_3} \qquad\quad \mathrm{CH_3} \qquad\quad \mathrm{CH_3} \qquad\quad \mathrm{CH_3} \qquad\qquad\quad \mathrm{CH_3}
\end{array}
$$

(XV)

Но так как в спектрах комбинационного рассеяния света пентамерной фракции Гросс с соавторами нашли в области двойной связи только две низкие частоты 1640 и 1649 *см*$^{-1}$ (по их мнению, являющиеся результатом расщепления частоты 1644 *см*$^{-1}$, см. выше), а высокой частоты — в области 1670 *см*$^{-1}$ совсем не обнаружили, то в пределах точности метода ($\sim$5%) они утверждают, что «пентамер изобутилена образуется в процессе полимеризации в форме, соответствующей структуре (X), т. е. с двойной связью на конце полимерной цепи» [15]. Так же и в отношении полимера со сред-

ним молекулярным весом 800 Гросс с соавторами допускают только формы с двойной связью на конце цепи типа (XI), так как в его спектре ими обнаружена в области двойной связи та же низкая частота, расщепленная на две (1637, 1650 $см^{-1}$), характерная для формы (XI), и совсем не обнаружена более высокая частота ($\sim$1670 $м^{-1}$), характерная для других форм — с двойной связью в середине цепи.

Таким образом, по Гроссу с соавторами, изомер с двойной связью на конце цепи (II) в димерной фракции находится почти в равном количестве с изомером с двойной связью в середине цепи (III), в тримерной — он находится уже в большем количестве, а начиная с тетрамерной фракции, он практически присутствует один [формы (IX), (X), (XI)]. Однако по изложенным в начале статьи химическим и оптическим результатам исследования других авторов в димерной фракции форма (II) резко преобладает, в тримерной — подавляющее количество фракций приходится на неактивные формы (V) и (VI), а не на форму (VII), в последующих низших фракциях приходится также на аналогичные неактивные формы, но не на формы (IX), (X), (XI), весьма активные к дальнейшей полимеризации, а потому превращающиеся в высшие полимеры. В противоречии с этим последним положением, по Гроссу с соавторами, и в низших (начиная с тримерной) и высших фракциях одинаково преобладают активные к дальнейшей полимеризации формы типа (XI), точнее — начиная с тетрамерной фракции, практически только они одни и имеются [формы (IX), (X), (XI)], другие — в пределах точности опыта не обнаруживаются.

Отметим, что применительно к исследуемым изомерам полимеров изобутилена термины: «изомер с двойной связью на конце цепи», «изомер с двойной связью в середине цепи» не являются удачными и могут привести к недоразумению, особенно при схематической записи их, например, в виде (V) — (VIII)-структур. При такой записи легко можно принять, что единственной формой с двойной связью на конце цепи из всех четырех форм является только форма (VII) [аналогичная формам (II), (IX), (X), (XI)] и среди них нет с ней однотипной, и поэтому якобы только она одна характеризуется пониженной частотой двойной связи 1644 $см^{-1}$ (по Гроссу с соавторами, расщепленной на две: 1637 и 1652 $см^{-1}$).

На самом же деле изомеры типа (XI), [(II), (VII), (IX), (X) и т.п.] и типа (V), (XIV) и т. п. одинаково являются асимметрическими диалкилэтиленами с однотипным положением в молекуле двойной связи, что видно из следующей записи структурных формул этих соединений:

$$\begin{array}{ccccccccc} & CH_3 & & & CH_3 & CH_3 & & & H \\ & | & & & | & & \searrow & & \nearrow \\ CH_3 - & C & - CH_2 - & & C - & CH_2 & \nearrow & C = C & \searrow \\ & | & & & | & & & & H \\ & CH_3 & & & CH_3 & & & & \end{array} \qquad (VII)$$

$$\begin{array}{ccccccccccc} & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & CH_3 & & & & H \\ & | & & | & & | & & \searrow & & \nearrow & \\ CH_3 - & C & - CH_2 - & C & - CH_2 - & C - & CH_2 & \nearrow & C = C & \searrow & \\ & | & & | & & | & & & & & H \\ & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & & & & \end{array} \quad \text{и т. д.} \qquad (IX)$$

$$\begin{array}{cccccc} & CH_3 & & & & \\ & | & & & & \\ CH_3 - & C & - CH_2 & & & H \\ & | & & \searrow & & \nearrow \\ & CH_3 & & & C = C & \\ & CH_3 & & \nearrow & & \searrow \\ & | & & & & H \\ CH_3 - & C & - CH_2 & & & \\ & | & & & & \\ & CH_3 & & & & \end{array} \qquad (V)$$

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & & & CH_3 & & & & \\
 & & & & | & & & & \\
 & & & CH_3 - & C & - CH_2 & & & \\
 & & & & | & & \diagdown & & \\
 & & & & CH_3 & & & & H \\
 & CH_3 & & CH_3 & & & & \diagup & \\
 & | & & | & & & C = C & & \\
CH_3 - & C & - CH_2 - & C & - CH_2 & \diagup & & \diagdown & \\
 & | & & | & & & & & H \\
 & CH_3 & & CH_3 & & & & & \\
\end{array}
\qquad \text{(XIV)}
$$

Разница между изомерами типа (XI) [(II), (VII), (IX) и (X)] и изомерами типа (V), (XIV) та, что у первых в молекулах

$$
\begin{array}{ccc}
R_1 & & H \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & C = C & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
R_2 & & H \\
\end{array}
\qquad \text{(XVI)}
$$

всегда $R_1 = CH_3$, а R_2 — более длинная алкильная цепочка, у вторых же и R_1 и R_2 — более длинные, чем метил, алкильные цепочки. Но, как показывает опыт, различие в алкильных цепочках R_1 и R_2 у молекул типа (XVI) существенно не влияет на область частот двойной связи; эта область лежит у них ~ 1650 $см^{-1}$. Частоты двойной связи, характерные для изомеров типа (XI) [(II), (VII), (IX), (X)], близки к частотам изомеров типа (V), (XIV). Уже отсюда вытекает, что обнаружение этих частот в тримерной, тетрамерной и других фракциях полимеризата изобутилена в согласии с приведенными выше экспериментальными данными Лебедева, Уитмора и их сотрудников может, скорее, свидетельствовать о преобладании в них изомеров типа (V), (XIV) и т. п., чем типа (XI) [(VII), (IX), (X)].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были исследованы спектры комбинационного рассеяния света димерной, тримерных, тетрамерных фракций полимеризата изобутилена*. Спектры снимались на трехпризменном отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей линии ртутной лампы 4358 Å; три из этих спектров приведены ниже.

Спектры комбинационного рассеяния света полимеров изобутилена. Диизобутилен [т. кип. 100—101° (742,5 *мм*)] $\Delta\nu$ в $см^{-1}$: 127 (2), 135 (0), 186 (2*), 199 (2*), 293 (3**), 307 (3**), 314 (3**), 331 (3**), 380 (3*), 390 (3*), 463 (1), 501 (0), 565 (4 дв.), 688 (6), 769 (8), 828 (3 дв.), 893 (3*), 909 (6*), 925 (2*), 936 (6*), 1002 (1), 1029 (0), 1047 (1), 1076 (0), 1102 (1), 1155 (5ш), 1203 (5), 1239 (5), 1257 (0), 1269 (1), 1300 (1), 1328 (1), 1352 (0), 1384 (1*), 1394 (0*), 1412 (6), 1447 (8*), 1466 (2*), 1643 (8), 1668 (2), 2710 (2), 2909 (10*ш), 2930 (2*), 2959 (9*ш), 2981 (3*ш), 3005 (1), 3021 (1), 3076 (3).

Триизобутилен (до окисления, низкокипящая фракция, т. кип, 176—176,8° (730 *мм*)] $\Delta\nu$ в $см^{-1}$: 186 (4*), 202 (1*), 224 (0), 239 (3*), 254 (3*), 281 (2**), 295 (2**), 328 (3), 353 (1), 388 (1), 413 (1), 453 (6*), 467 (2*), 497 (2), 528 (3), 680 (7), 739 (5), 766 (8), 904 (4*), 916 (4*), 933 (5*), 1008 (1**), 1030 (1**), 1096 (2*), 1168 (5*), 1200 (6*ш), 1234 (7), 1260 (0), 1285 (5), 1409 (5), 1448 (8*), 1468 (4*), 1640 (6**), 1654 (7**), 2710 (3), 2864 (5*ш), 2904 (9*ш), 2931 (2*), 2958 (9*ш), 2981 (5*), 3004 (0), 3024 (0), 3076 (3).

Тетраизобутилен [до окисления, низкокипящая фракция, получен над $ZnCl_2$, т. кип. 106—107° (8 *мм*)] · $\Delta\nu$ в $см^{-1}$: 184 (1), 208 (0), 250 (3ш), 299 (3ш полоска), 353 (0*), 377 (0*), 395 (0*), 418 (0*), 483 (0), 523 (3ш), 547 (0), 575 (3ш), 726 (3*), 743 (10*), 768 (2), 911 (4*), 931 (6*), 956 (0), 982 (0), 1032 (0), 1107 (3ш), 1152 (3*), 1175 (3*), 1201 (4), 1231 (6*), 1247 (4*), 1284 (3), 1320 (3), 1362 (0), 1410 (3), 1445 (10**), 1470 (5**), 1640 (6*), 1656 (6*), 2711 (3), 2841 (2*), 2868 (3*), 2904 (10*), 2932 (1*), 2956 (10*), 2983 (1*), 3074 (1).

---

* Детальный химический аспект исследования строения низших полимеров изобутилена в связи с оптическим их исследованием [15] продолжается одним из нас — А. П. Мещеряковым.

Интенсивности приведены в десятибалльной визуальной шкале. Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия; дв — двойная линия; звездочками при интенсивностях обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же количеством звездочек.

Диизобутилен был получен полимеризацией изобутилена разбавленной серной кислотой. По соотношению интенсивностей, наблюдаемых в спектре двух частот, — 1643 и 1668 *см*$^{-1}$, из которых первая характеризует находящийся в смеси изомер (II), а вторая — изомер (III), найдено, что изомер (II) находится в смеси в количестве 80%, изомер (III) — в количестве 20%, что находится в согласии с оптическими [10, 11] и химическими [12] данными и не подтверждает оптические данные [15]. В спектре диизобутилена линий, помимо относящихся к изомерам (II) и (III) [10], не обнаружено.

Триизобутилен был получен полимеризацией изобутилена в присутствии 63%-ной серной кислоты. Низкокипящая [176—176,8° (730 *мм*)] и высококипящая [182—183° (765 *мм*)] части тримерной фракции отбирались отдельно на колонке в 38 теоретических тарелок. Далее, нами было проведено окисление низкокипящей фракции: если в ней действительно имеются два изомера (V) и (VI), то, согласно установленной Прилежаевым* закономерности, окислиться должен главным образом изомер (VI). В этом случае отгонка продуктов окисления должна привести к существенному обогащению фракции изомером (V), что в свою очередь не может не отразиться в спектре комбинационного рассеяния этой фракции.

В целях достичь более полного окисления низкокипящей части тримерной фракции мы провели его в трех различных все более жестких условиях: 1) в щелочной среде (KOH) действием $KMnO_4$ при нагревании на водяной бане до 100°; 2) в кислой среде действием $K_2Cr_2O_7$ в избытке 60%-ной серной кислоты при комнатной температуре; 3) после окисления в щелочной среде окисление проводилось повторно в кислой среде (как указано в предыдущих двух пунктах).

Выход высококипящей части тримерной фракции незначителен, поэтому окисление ее не проводилось. Незначительность выхода высококипящей фракции подтверждают данные Лебедева и Уитмора о подавляющем преобладании в тримерной фракции неактивных к полимеризации изомеров (V) и (VI), а не изомера (VII), как это полагают Гросс с соавторами. Последние исследовали тримерную фракцию в целом (температурный интервал фракции ими не указан). Они нашли в спектре этой фракции в области частот двойной связи три линии — 1636, 1652, 1671 *см*$^{-1}$. В спектре полученной нами неокисленной низкокипящей части тримерной фракции обнаружены только две частоты: 1640 и 1654 *см*$^{-1}$, в неокисленной высококипящей фракции — три частоты: 1640, 1653 и 1670 *см*$^{-1}$. Это значит, что, в отличие от Гросса с соавторами, нам удалось отделить низкокипящие изомеры первой фракции, характеризуемые частотами двойной связи 1640 и 1654 *см*$^{-1}$, от высококипящего изомера (VIII), характеризуемого частотой 1670 *см*$^{-1}$. Частоты 1640 и 1653 *см*$^{-1}$ второй фракции могут относиться к изомерам низкокипящей фракции (V), (VI), которые частично отогнались во вторую высококипящую фракцию, но могут также относиться и к другим высококипящим изомерам второй фракции — прежде всего к (VII). Содержание изомера (VIII) во всей тримерной фракции в целом, судя по интенсивностям частот двойных связей, весьма незначительно и достигает, очевидно, лишь нескольких процентов (меньше 10%).

Область частот двойной связи во фракциях триизобутилена (в *см*$^{-1}$

Низкокипящая фракция [176—176,8° (730 мм)], 1640, 1654.
Высококипящая фракция [182—183° (765 *мм*)], 1640 1653, 1670.

* При окислении двух- и трехзамещенных этилена трехзамещенные производные этилена, согласно открытой Прилежаевым закономерности окисления алкенов, окисляются со значительно большей скоростью, чем двузамещенные [16].

Далее, мы исследовали спектры трех окисленных (в трех различных условиях, как указано выше) образцов низкокипящей тримерной фракции после отгонки продуктов окисления. Оказалось, что интенсивность линии 1653 *см*$^{-1}$, как и линии 739 *см*$^{-1}$, резко ослабевает при все более и более глубоком окислении фракции.

Эти экспериментальные данные ясно указывают на то, что дублет 1640 и 1654 *см*$^{-1}$ не является следствием ферми-резонанса или поворотной изомерии *, как это предположили Гросс с соавторами, а является свидетельством того, что в низкокипящей части тримерной фракции имеются два изомера (V) и (VI). Из этой смеси окислением преимущественно изомера (VI) и отгонки продуктов окисления можно выделить изомер (V) практически в чистом виде.

Таблица

Соотношение интенсивностей некоторых частот низкокипящей фракции триизобутилена на разных стадиях ее окисления

Стадия окисления	Частоты в *см*$^{-1}$		
	739	1640	1654
1. До окисления	5	6	7
2. После окисления в щелочной среде	4	6	6
3. После окисления в кислой среде	2	6	3
4. После двойного окисления	1	6	1

В соответствии с изложенными выше результатами химических исследований Лебедева и Уитмора можно сказать, что в области двойной связи изомер (V) характеризуется частотой 1640 *см*$^{-1}$, изомер (VI) — частотой 1654 *см*$^{-1}$, изомер (VII) — частотой, совпадающей с частотой изомера (V)— 1640 *см*$^{-1}$; изомер (VIII) — частотой 1670 *см*$^{-1}$. Конечно, не исключена возможность присутствия и других изомерных форм триизобутилена сравнительно в небольшом количестве, частоты которых или совпадают с приведенными, или теряются в их общем фоне.

Тетраизобутилен (димер диизобутилена) был получен взаимодействием 2-хлор-2,4,4-триметилпентана и диизобутилена в присутствии $ZnCl_2$ при комнатной температуре и отогнан на колонке в 38 теоретических тарелок при температуре кипения 106—107° (8 *мм*). Эта фракция была окислена в тех же целях, в каких мы окисляли тримерную фракцию (окисление производилось в щелочной среде действием $KMnO_4$ при нагревании на водяной бане до 100° и повторно в кислой среде действием $K_2Cr_2O_7$ в избытке 60%-ной серной кислоты при комнатной температуре с последующей отгонкой продуктов окисления).

В спектрах этих двух фракций (неокисленной и окисленной) в области частот двойной связи частоты ~1670 *см*$^{-1}$ не оказалось, т. е. в них отсутствуют (в пределах ошибки опыта) изомеры типа (XII), (XIII). В неокисленной фракции обнаружены две частоты — 1640 и 1656 *см*$^{-1}$. В окисленной фракции эти две частоты сохранились, но интенсивность второй существенно ослаблена: если в тримерной фракции окисление приводило к повышению концентрации изомера (V), то в тетрамерной приводило к повышению концентрации аналогичного изомера (XIV).

Тетрамерная фракция нами была получена также и полимеризацией изобутилена в присутствии 3% (по объему) серной кислоты при температуре от —15° до +20°. Эта фракция на колонке в 38 теоретических тарелок была разогнана на две: 84—90° (3 *мм*) и 96—100° (3 *мм*). В спектрах как первой, так и второй фракций были обнаружены три частоты — 1643, 1657, 1672 *см*$^{-1}$, причем интенсивность последней частоты в первой фракции

---

* Для первого нет и основания — в спектре отсутствует частота, обертон которой совпадал бы с частотой 1644 *см*$^{-1}$. Повторная изомерия также не имеет места, об этом говорят экспериментальные данные: большая простота спектра низкокипящей части тримерной фракции после ее двойного окисления — сравнительно малое число линий.

ослаблена. В связи со всем изложенным выше это свидетельствует о том, что в данном случае разгонкой на указанной колонке не удалось полностью отогнать высококипящий изомер с частотой двойной связи 1672 $см^{-1}$ из первой фракции.

Отмеченные изменения в соотношении интенсивностей частот в области двойной связи в исследованных тетрамерных фракциях подтверждают сделанный нами вывод на основании оптических данных в отношении триизобутиленовых фракций, что наличие нескольких частот в области двойных связей не является следствием ферми-резонанса и поворотной изомерии, а следствием присутствия нескольких изомеров с различным положением в них двойной связи. Эти изменения в связи с изложенным выше указывают на то, что из низкокипящей тетрамерной фракции изобутилена окислением преимущественно трехзамещенных изомеров и последующей отгонки продуктов окисления можно выделить присутствующий в ней в значительном количестве изомер (XIV) практически в чистом виде.

Область частот двойной связи в тетрамерных фракциях изобутилена (димер диизобутилена) (в $см^{-1}$)

Низкокипящая фракция, полученная над $ZnCl_2$ (димер диизобутилена):			
до окисления	1640 (6*)	1656 (6*)	
после двойного окисления	1643 (6*)	1659 (4*)	
Фракции, полученные в присутствии 3%-ной серной кислоты:			
т. кип. 84—90° (3 *мм*)	1643 (5*)	1657 (6*)	1672 (2*)
т. кип. 96—100° (3 *мм*)	1642 (5*)	1657 (5*)	1670 (5*)

Следует отметить, что, в отличие от димерной и тримерной фракций, частоты двойной связи тетрамерных фракций расположены на сильном общем фоне, особенно — у первых двух, приведенных в таблице (они почти слиты). Надо полагать, что это обстоятельство является следствием возможно большего числа изомеров у тетрамера, чем у тримера, а тем более у димера изобутилена, у которого их только два. Частоты в области двойной связи присутствующих во фракциях в небольшом количестве изомеров могут совпадать с приведенными частотами тетрамеров, «размывать» их, теряться в общем фоне, частично образуя этот последний.

Результаты исследования показывают, что в низших фракциях, начиная с тримерной, вопреки [15], преобладают неактивные к дальнейшей полимеризации формы, активные же, полимеризуясь, переходят в высшие. Число форм низших полимеров, начиная с тетрамерной, не сводится к одной форме [(IX), (X) и т. п.], как это утверждается в [15], их значительно больше.

ВЫВОДЫ

1. Имеющиеся к настоящему времени в литературе результаты химического и оптического исследования строения полимеров изобутилена (тримеров и тетрамеров) оказались существенно противоречивыми в отношении их строения. Настоящим исследованием дано совпадающее в химическом и оптическом аспектах решение вопроса о преобладании в соответствующих фракциях изомеров (II), (V) и (VI), (XIV); начиная с тримерной фракции, они не активны в отношении к дальнейшей полимеризации; активные формы [(VII), (IX), (X) и т. п.] участвуют в образовании высших полимеров и не накапливаются в значительных количествах на низших ступенях полимеризации.

2. Выяснена несостоятельность предположения об обусловленности дублета в области частот двойной связи у низших полимеров Ферми-резонансом и поворотной изомерией. Дублет частот обусловлен смесью изомеров, характеризующихся различными частотами двойной связи.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
27.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров. ЖФХО, 5, 187 и 302 (1873); 8, 279 и 351 (1876); 9, 38 (1877); 11, 197 (1879); 14, 199 (1882).
2. Е. Е. Вагнер. К реакции окисления непредельных углеводородистых соединений, Варшава, 1888.
3. Н. А. Прилежаев, ЖРФХО, 39, 769 (1907).
4. А. П. Эльтеков, Материалы о молекулярных перемещениях между углеводородами ряда этилена и между предельными спиртами, Университетская типография, Харьков, 1884.
5. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, ОНТИ, 1938.
6. F. Whitmore, K. Laughlin, J. Matuszevsky, J. Surmaits, J. Am. Chem. Soc., 63, 756 (1941); F. Whitmore, C. Wilson, J. Capinjola, C. Tonberg, G. Fleming, R. McGrew, J. Cosby, J. Am. Chem. Soc , 63, 2035 (1941); F. Whitmore, J. Surmaits J. Am. Chem. Soc., 63, 2200 (1941).
7. А. Д. Петров. Синтез и изомерные превращения углеводородов, Изд. АН СССР, 1947.
8. А. В. Топчиев, Б. М. Тумерман и В. Н. Андронов, Труды Московского нефтяного института им. Губкина, вып. II, Гостоптехиздат, 1951, стр. 185.
9. А. П. Мещеряков, М. И. Батуев и А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 282.
10. D. Rauk, E. Bordner, J. Chem. Phys. 3, 248 (1935).
11. Catalog of Selected Raman Spectral Data. Am. Petrol. Inst. Research, Project 44, Nat. Bur. Stand., Washington, 1948.
12. F. Whitmore, Ind. Eng. Chem. 26, 94 (1934); F. Whitmore, C. Church, J. Am. Chem. Soc. 54, 3711 (1932).
13. P. Bartlett, G. Fraser, R. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 63, 495 (1941).
14. А. Д. Петров, Е. И. Эрзютова и М. И. Батуев, ДАН 64, 349 (1949).
15. Е. Ф. Гросс, К. В. Нельсон и Я. М. Слободин, ДАН 75, 697 (1950); ЖФХ 25, 504 (1951); А. М. Слободин и Е. М. Маркова, ЖОХ 22, 102 (1952).
16. Н. А. Прилежаев, Органические перекиси и их применение для окисления непредельных соединений, Варшава, 1912.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и Т. В. СМИРНОВА

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 1, 2-ДИХЛОРЭТАНА С ДИАРИЛАЛКАНАМИ

Как было показано нами ранее [1], 1,2-дихлорэтан, реагируя с бензолом в присутствии хлористого алюминия, образует наряду с высокомолекулярными продуктами поликонденсации 1,2-дифенилэтан и бис[*p*-(β-фенилэтил)] бензол, являющиеся, по-видимому, первыми низкомолекулярными продуктами этой реакции. Для доказательства этого предположения мы провели изучение поликонденсации 1,2-дихлорэтана с 1,2-дифенилэтаном в присутствии хлористого алюминия. Если наше предположение правильно, то и в этом случае, как и в случае поликонденсации дихлорэтана с бензолом, должен получаться полифениленэтил. Методика опытов была такая же, как и ранее [1], с тем видоизменением, что все компоненты реакции на холоду помещали в реакционную колбу и затем нагревали при перемешивании. Результаты, полученные в двух сериях опытов, приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с 1,2-дифенилэтаном

(«1,2-дифенилэтан: 1,2-дихлорэтан»=1,17 : 1; хлористого алюминия 2,98 мол. % от 1,2-дифенилэтана)

Температура в °С		Продолжительность опыта в минутах	Получено полифениленэтила в % от теорет.		Молекулярный вес растворимого полифениленэтила
в начале опыта	в конце опыта		растворимого	трехмерного	
50	50	90	Реакция не произошла		
60	95	90	78,5	1,1	21 900
70	95	90	78,5	1,7	18 000
90	100	63	84,1	Следы	19 000

В результате деструктивного окисления продукта поликонденсации 1,2-дифенилэтана с 1,2-дихлорэтаном была получена терефталевая кислота, на основании чего можно заключить, что продуктом поликонденсации 1,2-дифенилэтана с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия является полифениленэтил. Следовательно, 1,2-дифенилэтан, образующийся при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия, является не побочным, а промежуточным продуктом реакции, принимающим участие в образовании полифениленэтила.

Взаимодействие 1,2-дифенилэтана с 1,2-дихлорэтаном может быть выражено следующим образом:

$$(n+1)\,C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + n\,ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} H(C_6H_4CH_2CH_2)_{2n+1}C_6H_5 + 2n\,HCl$$

Таблица 2

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с 1,2-дифенилэтаном

(«1,2-дифенилэтан: 1,2-дихлорэтан» = 1,17 : 1; температура в начале опыта 85°, в конце опыта 100°; продолжительность опыта 45 *мин*)

Концентрация катализатора в мол. % от 1,2-дифенилэтана	Получено полифениленэтила в % от теорет.		Молекулярный вес растворимого полифениленэтила
	растворимого	трехмерного	
2,98	78,5	1,7	22 000
3,73	89,2	0,6	25 100
4,48	60,6	28,0	6 810

При вычислении выхода полифениленэтила мы принимали, что одна молекула дихлорэтана дает элементарное звено — $C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_2$.

Из табл. 1 и 2 видно, что результаты поликонденсации 1,2-дифенилэтана с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия зависят не только от концентрации катализатора (при постоянном соотношении реагирующих веществ), но и от температурного режима и продолжительности реакции. При низкой температуре поликонденсация не имеет места; повышение температуры приводит к тому, что происходит поликонденсация и образуется полифениленэтил высокого молекулярного веса и с хорошим выходом. Однако для получения растворимого полимера, содержащего незначительные количества трехмерного полифениленэтила, необходимо одновременно с повышением температуры уменьшать продолжительность реакции; в противном случае образуется большое количество трехмерных продуктов.

При постоянном температурном режиме, постоянной продолжительности реакции и постоянном соотношении реагирующих веществ выход и молекулярный вес растворимого полифениленэтила зависят от концентрации катализатора.

Как видно из табл. 2, повышение концентрации хлористого алюминия до 3,73 мол. % (считая на 1,2-дифенилэтан) приводит к повышению выхода и молекулярного веса полифениленэтила. Дальнейшее повышение концентрации катализатора приводит к уменьшению выхода растворимого полифениленэтила, резкому понижению его молекулярного веса и резкому увеличению выхода нерастворимого трехмерного полифениленэтила. Понижение молекулярного веса растворимого полифениленэтила при образовании трехмерных продуктов поликонденсации является следствием того, что при трехмеризации происходит «сшивание» в первую очередь наиболее длинных молекул, как это было ранее показано двумя из нас и Соболевой [2].

В результате поликонденсации 1,2-дихлорэтана с 1,2-дифенилэтаном образуется полифениленэтил, обладающий значительно большим молекулярным весом, чем полифениленэтил, полученный поликонденсацией 1,2-дихлорэтана с бензолом [1]. Это может быть объяснено тем, что реакция деструкции при поликоденсации дихлорэтана с 1,2-дифенилэтаном играет меньшую роль, чем в случае поликонденсации дихлорэтана с бензолом, так как 1,2-дифенилэтан является, по-видимому, более слабым деструктирующим веществом, чем бензол. На слабое деструктирующее действие 1,2-дифенилэтана указывает образование полифениленэтила при действии хлористого алюминия на 1,2-дифенилэтан [3], так как в противном случае реакция переарилирования 1,2-дифенилэтана останавливалась бы на образовании полимера с малым коэффициентом полимеризации.

1,2-Дихлорэтан вступает в реакцию поликонденсации не только с 1,2-дифенилэтаном, но и с дифенилом, причем при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ образуется продукт поликонденсации более высокого молекулярного веса (5120), чем при избытке дефинила в

49 мол. % (4210); концентрация хлористого алюминия в обоих случаях составляла 10,0 мол. % от дифенила. В то же время при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ и концентрации хлористого алюминия, равной 9,0 мол. %, 1,2-дихлорэтан не вступает в реакцию поликонденсации с дифенилметаном. Это может быть объяснено тем, что в случае дифенилметана активирующее влияние метиленовой группы распространяется на два бензольных ядра и в силу этого реакционная способность атомов водорода в этих ядрах ниже, чем в случае 1,2-дифенилэтана, в которой активирующее влияние метиленовой группы распространяется на одно бензольное ядро. В дифениле такой активирующей группой является фенильная группа; влияние фенильных групп друг на друга в дифенилметане и в 1,2-дифенилэтане ослаблено в силу их удаления друг от друга и наличия между ядрами алифатических мостиков.

ВЫВОДЫ

Изучена поликонденсация 1,2-дихлорэтана с 1,2-дифенилэтаном; показано, что 1,2-дихлорэтан вступает в реакцию поликонденсации с дифенилом и не реагирует с дифенилметаном.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 596.
2. В. В. Коршак, Г. С. Колесников и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 365.
3. В. В. Коршак и Г. С. Колесников, ДАН **70**, 625 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

В. В. КОРШАК, В. В. ГОЛУБЕВ и Г. В. КАРПОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 6. СМЕШАННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДВУХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Впервые смешанный полиэфир был получен Карозерсом и Дорау [1] при совместной поликонденсации этиленгликоля, янтарной и себациновой кислот. Смешанный полиэфир отличался по своим свойствам от полученного ими сплава полиэтиленсукцината и полиэтиленсебацината. Батцер [2] изучал смешанные полиэфиры, полученные совместной поликонденсацией гексаметиленгликоля, α,α'-дибутилсебациновой и себациновой кислот.

Больше внимания было уделено изучению смешанных ароматическо-алифатических полиэфиров. Эдгар [3] получил смешанные полиэфиры этиленгликоля с терефталевой и адипиновой кислотами, терефталевой и себациновой кислотами в различных соотношениях и изучал изменения их температур плавления. Для смешанных полиэфиров этиленгликоля и терефталевой кислоты с некоторыми алифатическими дикарбоновыми кислотами в качестве второго компонента Эдгар [4] изучал изменение температур перехода второго рода. В статье Изарда [5] приводятся данные по температурам плавления смешанных полиэфиров этиленгликоля при разных соотношениях терефталевой и себациновой кислот, а также температуры плавления смешанных полиэфиров, полученных из этиленгликоля, себациновой и p,p'-(этилендиокси)-дибензойной кислоты. Гриль [6] изучал возможность модификации полиэтилентерефталата и применения смешанных полиэфиров на основе терефталевой кислоты, особенно совместно с себациновой кислотой для получения полиэфирного волокна.

В настоящем исследовании нами для получения смешанных полиэфиров применялась поликонденсация бифункциональных соединений. Для этой цели использовались различные варианты, отличающиеся исходными продуктами.

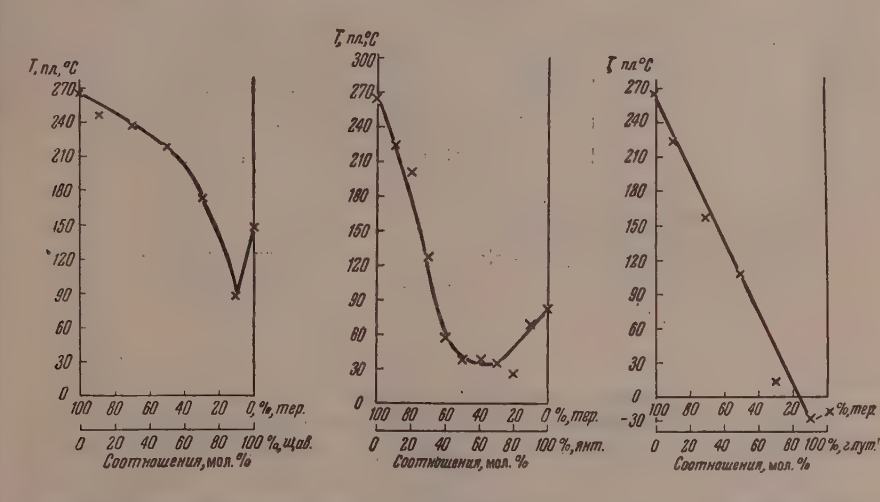
В качестве исходных продуктов применялись ди-β-гидроксиэтиловые эфиры дикарбоновых кислот. Поскольку в этом случае мономерные эфиры получались отдельно и подвергались очистке, этерификация ускорялась проведением ее в присутствии кислых катализаторов. Однако для многих алифатических кислот ди-β-гидроксиэтиловые эфиры представляют очень легко растворимые, низкоплавкие или жидкие продукты. При перегонке под вакуумом они в значительной части превращаются в полиэфиры и поэтому трудно поддаются очистке. При этерификации дикарбоновых кислот и этиленгликоля наряду с мономерным эфиром образуются димеры и другие низкомолекулярные полиэфиры, от которых трудно освободиться. Недостаточная уверенность в однородности исходных эфиров ограничивает применение этого варианта.

Кроме того, смешанные полиэфиры получались переэтерификацией диметиловых эфиров дикарбоновых кислот этиленгликолем. Этот способ имеет явное преимущество перед первым, так как устойчивость диметиловых эфиров обеспечивает сохранение соотношений компонентов, переэтерификация в присутствии катализаторов идет хорошо, а исходные диме-

тиловые эфиры легко подвергаются очистке перегонкой или кристаллизацией. Наконец смешанные полиэфиры получались при применении в качестве исходных продуктов, полученных заранее, двух различных однородных полиэфиров. Этот способ интересен тем, что совершенно устраняет возможность потери летучих компонентов и нарушения соотношений, так как в однородных полиэфирах летучие компоненты уже отсутствуют.

В настоящем исследовании изучались двойные смешанные полиэфиры на основе терефталевой и алифатической кислот с этиленгликолем. Были исследованы шесть двойных систем: 1) терефталевая — щавелевая; 2) терефталевая — янтарная; 3) терефталевая — глутаровая; 4) терефталевая — адипиновая; 5) терефталевая — азелаиновая и 6) терефталевая — себациновая.

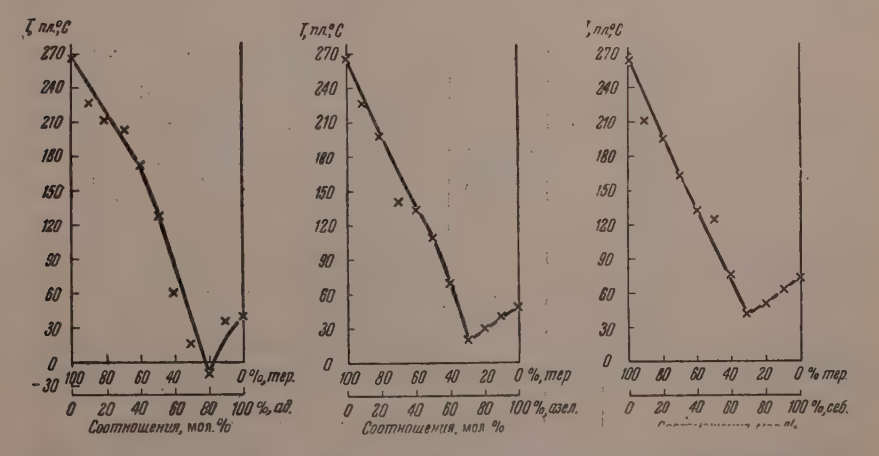
Полученные данные приводятся в табл. 1—8 и на фиг. 1—6.



Фиг. 1. Система терефталевая — щавелевая кислоты с этиленгликолем

Фиг. 2. Система терефталевая — янтарная кислоты с этиленгликолем

Фиг. 3. Система терефталевая — глутаровая кислоты с этиленгликолем



Фиг. 4. Система терефталевая — адипиновая кислоты с этиленгликолем

Фиг. 5. Система терефталевая — азелаиновая кислоты с этиленгликолем

Фиг. 6. Система терефталевая — себациновая кислоты с этиленгликолем

Таблица 1

Система терефталевая — щавелевая кислоты

№ по пор.	Соотношение в мол. %			Внешний вид			Температура в °C		Вязкость	Растворимость ***			
	ДМЭ * — ТФК**	ДМЭ щавел. кислоты	этиленгликоль	цвет	прозрачность****	консистенция при комн. т-ре	размягчения	образования нити		этиловый спирт: комн. т-ра	этиловый спирт: т. кип.	бензол: комн. т-ра	бензол: т. кип.
1	0	100	300	Темно-желтый	н/п	Твердая хрупкая	146	148					
2	10	90	300	Желтый	н/п	»	75	87	0,28	—	—	+	+
3	30	70	300	Белый	н/п	»	158	172	0,13	—	—	—	—
4	50	50	300	»	н/п	»	203	218	0,15	—	—	—	—
5	70	30	300	»	н/п	»	229	238	0,21	—	—	—	—
6	90	10	300	»	н/п	»	234	246	0,19	—	—	—	—
7	100	0	300	»	н/п	Твердая эласт.	260	265	0,27	—	—	—	—

* ДМЭ — диметиловый эфир.
** ТФК — терефталевая кислота.
*** — означает нерастворимость; + — растворимость; ○ — набухание.
**** н/п — непрозрачный.

Таблица 2

Система терефталевая — янтарная кислоты

№ по пор.	Соотношение в мол. %			Внешний вид			Температура в °C		Вязкость	Растворимость					
	ДГЭ* ТФК	янтарная к-та	этиленгликоль	цвет	прозрачность **	консистенция при комн. т-ре	размягчения	образования нити		этилов. спирт: комн. т-ра	этилов. спирт: т. кип.	этилацетат: комн. т-ра	этилацетат: т. кип.	циклогексанон: комн. т-ра	циклогексанон: т. кип.
1	0	100	200	Темно-коричневый	н/п	Твердая хрупкая	80	83	0,16	—	—	+	+	+	+
2	10	90	180	То же	н/п	То же	35	68	0,14	—	○	+	+	+	+
3	20	80	160	Темно-красный	п	Вязко-жидкая	6	26	0,17	—	○	+	+	+	+
4	30	70	140	То же	п	Каучукоподобная	10	35	0,25	—	○	+	+	+	+
5	40	60	120	Светло-желтый	п	То же	20	37	0,10	—	○	+	+	+	+
6	50	50	100	То же	п	»	24	38	0,11	—	—	—	—	—	+
7	60	40	80	Желтый	н/п	»	39	56	0,11	—	—	—	—	—	○
8	70	30	60	Светло-желтый	н/п	Твердая хрупкая	106	128	0,14	—	—	—	—	—	—
9	80	20	40	То же	н/п	»	180	202	0,15	—	—	—	—	—	—
10	90	10	20	Белый	н/п	»	216	224	0,13	—	—	—	—	—	—
11	100	0	0	»	н/п	Твердая эластичная	260	265	0,27	—	—	—	—	—	—

* ДГЭ ди-β-гидроксиэтиловый эфир.
** п — прозрачный.

Таблица 3

Система терефталевая — глутаровая кислоты

№ по пор.	Соотношение в мол. %			Внешний вид			Температура в °С		Вязкость	Растворимость			
										этил спирт		бензол	
	ДМЭ ТФК	ДМЭ глутаров. кислоты	этиленгликоль	цвет	прозрачность*	консистенция при комн. т-ре	размягчения	образования нити		комн. т-ра	т. кип.	комн. т-ра	т. кип.
1	0	100	300	Светло-желтый	п/п	Вязко-жидкая	—23	—14	0,13	—	—	+	+
2	10	90	300	То же	п/п	То же	—26	—18	0,22	—	—	+	+
3	30	70	300	»	п/п	»	—6	14	0,11	—	—	+	+
4	50	50	300	Белый	н/п	Каучуко-подобн.	100	109	0,22	—	—	—	+
5	70	30	300	»	н/п	Твердая эласт.	137	158	0,14	—	—	—	—
6	90	10	300	»	н/п	То же	210	223	0,28	—	—	—	—
7	100	0	300	»	н/п	»	260	265	0,27	—	—	—	—

* п/п — полупрозрачный.

Таблица 4

Система терефталевая — адипиновая кислоты

№ по пор.	Соотношение в мол. %			Внешний вид			Температура в °С		Вязкость	Растворимость					
										этиловый спирт		этилацетат		циклогексанон	
	ДГЭ ТФК	адипиновая к-та	этиленгликоль	цвет	прозрачность	консистенция при комн. т-ре	размягчения	образования нити		комн. т-ра	т. кип.	комн. т-ра	т. кип.	комн. т-ра	т. кип.
1	0	100	200	Желтый	н/п	Твердая хрупкая	35	38	0,12	—	—	+	+	+	+
2	10	90	180	Темно-желтый	н/п	То же	32	35	0,12	—	—	+	+	+	+
3	20	80	160	То же	п	Вязко-жидкая	—18	—8	0,10	—	—	+	+	+	+
4	30	70	140	»	п	То же	7	16	0,14	—	—	+	+	+	+
5	40	60	120	Желтый	н/п	Твердая хрупкая	45	61	0,12	—	—	—	+	+	+
6	50	50	100	»	н/п	Каучукопод.	103	127	0,15	—	—	—	+	+	+
7	60	40	80	Темно-желтый	н/п	Твердая эласт.	165	172	0,20	—	—	—	—	—	+
8	70	30	60	Светло-желтый	н/п	То же	192	203	0,21	—	—	—	—	—	—
9	80	20	40	Белый	н/п	»	202	212	0,25	—	—	—	—	—	—
10	90	10	20	Светло-желтый	н/п	»	218	227	0,17	—	—	—	—	—	—
11	100	0	0	Белый	н/п	»	260	265	0,27	—	—	—	—	—	—

Таблица 5

Система терефталевая — азелаиновая кислоты

№ по пор.	Соотношение в мол. %			Внешний вид			Температура в °С		Вязкость	Растворимость					
	ДГЭ ТФК	азелаинов. к-та	этиленгликоль	цвет	прозрачность	консистенция при комн. т-	ра(з)мягчения	образования нити		этиловый спирт		этилацетат		циклогексанон	
										комн. т-ра	т. кип.	комн. т-ра	т. кип.	комн. т-ра	т. кип.
1	0	100	200	Белый	н/п	Каучукопод.	45	47	0,49	—	—	—	+	—	+
2	10	90	180	Желтый	п/п	То же	35	40	0,70	—	—	+	+	+	+
3	20	80	160	»	п	Вязкая жидкая	25	30	0,44	—	—	+	+	+	+
4	30	70	140	Светло-желтый	п	То же	15	20	0,26	—	—	+	+	+	+
5	40	60	120	Белый	н/п	Каучукоподобн.	65	70	0,20	—	—	+	+	+	+
6	50	50	100	»	н/п	То же	96	110	0,21	—	—	—	+	+	+
7	60	40	80	»	н/п	Твердая эласт.	120	135	0,17	—	—	—	—	—	+
8	70	30	60	»	н/п	То же	136	141	0,15	—	—	—	—	—	—
9	80	20	40	»	н/п	»	195	198	0,13	—	—	—	—	—	—
10	90	10	20	»	н/п	»	225	227	0,14	—	—	—	—	—	—
11	100	0	0	»	н/п	»	260	265	0,27	—	—	—	—	—	—

Таблица 6

Система терефталевая — себациновая кислоты

№ по пор.	Соотношение в мол. %			Внешний вид			Температура в °С		Вязкость	Растворимость					
	ДМЭ ТФК	ДМЭ себац. кислоты	этиленгликоль	цвет	прозрачность	консистенция при комн. т-ре	размягчения	образования нити		этиловый спирт		циклогексанон		бензол	
										комн. т-ра	т-ра кип.	комн. т-ра	т-ра кип.	комн. т-ра	т-ра кип.
1	0	100	300	Белый	н/п	Твердая эласт.	70	73	0,25	—	—	+	+	+	+
2	10	90	300	»	н/п	То же	60	64	0,99	—	О	+	+	+	+
3	20	80	300	»	н/п	»	45	50	0,54	—	—	+	+	+	+
4	30	70	300	»	н/п	Каучукоподобн.	37	41	0,62	—	—	+	+	+	+
5	40	60	300	»	н/п	То же	60	75	0,55	—	—	+	+	+	+
6	50	50	300	»	н/п	»	115	125	0,40	—	—	—	+	—	+
7	60	40	300	»	н/п	»	127	132	0,21	—	—	—	+	—	+
8	70	30	300	»	н/п	Твердая эласт.	163	173	0,38	—	—	—	—	—	—
9	80	20	300	»	н/п	То же	190	195	0,60	—	—	—	—	—	—
10	90	10	300	»	н/п	»	198	212	0,55	—	—	—	—	—	—
11	100	0	300	»	н/п	»	260	265	0,27	—	—	—	—	—	—

Таблица 7

Температуры плавления (образования нити) смешанных полиэфиров в зависимости от состава и соотношений исходных кислот в °C

№ по пор.	Состав	Соотношение кислот в мол. %									
		90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60	30 : 70	20 : 80	10 : 90	0 : 100
	Этиленгликоль										
1	Терефталевая — щавелевая	246	—	238	—	218	—	172	—	87	148
2	Терефталевая — янтарная	224	202	128	56	38	37	35	26	68	83
3	Терефталевая — глутаровая	223	—	158	—	109	—	14	—	—18	—14
4	Терефталевая — адипиновая	227	212	203	172	127	61	16	—8	35	38
5	Терефталевая — азелаиновая	227	198	141	135	110	70	20	30	40	47
6	Терефталевая — себациновая	237	215	173	132	125	75	41	50	64	73

Таблица 8

Растворимость смешанных полиэфиров в зависимости от состава и соотношений исходных кислот

(растворитель циклогексанон или бензол)

№ по пор.	Состав	Соотношение кислот в мол. %									
		90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60	30 : 70	20 : 80	10 : 90	0 : 100
	Этиленгликоль										
1	Терефталевая — щавелевая	—		—		—		—		+	—
2	Терефталевая — янтарная	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+
3	Терефталевая — глутаровая	—		—		+		+		+	+
4	Терефталевая — адипиновая	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
5	Терефталевая — азелаиновая	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
6	Терефталевая — себациновая	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+

* Знак + показывает растворимость; — — нерастворимость полиэфира.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства смешанных полиэфиров, приводимых в настоящей статье, сильно изменяются в зависимости от состава и соотношения исходных компонентов. Многие полиэфиры представляют собой твердые, эластичные продукты; некоторые из них твердые, но хрупкие. Часть полиэфиров, особенно при соотношениях 50 мол. % терефталевой и 50 мол. % алифатической кислот, представляет очень эластичные, каучукоподобные продукты. Некоторые полиэфиры представляют мягкие, воскообразные продукты или вязкие, трудно подвижные жидкости.

Рассмотрение фиг. 1—6 показывает, что во всех системах имеются полиэфиры с минимальной температурой плавления, полученные при соотношении терефталевой и алифатической кислот 10 : 90, 20 : 80 или 30 : 70 мол. % . Самую низкую температуру плавления (—18°) имеет полиэфир на основе терефталевой и глутаровой кислот в соотношениях 10 : 90 мол. %. Если проследить изменение температур плавления для разных систем при одинаковых соотношениях терефталевой кислоты и второго компонента, то можно заметить, что при соотношениях 90 : 10 и 80 : 20 температуры плавления очень близки и влияние второго компонента почти не наблю-

дается. Для остальных соотношений, в которых содержание терефталевой кислоты 70 мол. % и ниже, температуры плавления для разных систем различны и зависят от природы второго компонента.

Следует заметить, что для минимальных температур (табл. 7) у различных систем имеет место такая же закономерность, что и внутри каждой системы. Минимальные температуры понижаются от 87 до —18°, а затем вновь повышаются до 41°. На температуру плавления оказывает влияние число углеродных атомов между эфирными группами в полиэфирах.

Растворимость смешанных полиэфиров (табл. 8) в таких растворителях, как бензол и циклогексанон, определяется содержанием терефталевой кислоты. Двухкомпонентные полиэфиры с содержанием терефталевой кислоты выше 50—60% нерастворимы, ниже 50—60% — растворимы в указанных растворителях.

Свойства смешанных полиэфиров зависят от соотношения исходных компонентов, поэтому было интересно рассмотреть, как сохраняются соотношения в процессе реакции. Для этой цели проделали элементарный анализ полиэфиров системы «терефталевая — себациновая» для разных

Таблица 9

Содержание углерода и водорода в смешанных полиэфирах системы терефталевая — себациновая кислоты

Соотношение кислот в мол. %	Углерода в %		Водорода в %	
терефтал.— себацин.	найдено	вычислено	найдено	вычислено
0:100	62,98; 62,84	63,16	8,95; 8,83	8,77
10:90	63,03; 62,95	63,10	8,12; 8,10	8,38
20:80	63,29; 63,46	63,04	7,71; 7,52	7,97
30:70	62,79; 62,74	62,98	7,51; 7,43	7,55
40:60	63,21; 63,26	62,92	7,15; 7,20	7,12
50:50	62,87; 62,60	62,86	6,68; 6,62	6,67
60:40	62,43; 62,41	62,79	6,18; 6,14	6,20
70:30	62,37; 62,30	62,73	5,65; 5,72	5,72
80:20	62,74; 62,50	62,65	5,21; 5,26	5,22
90:10	62,18; 62,28	62,58	4,83; 5,01	4,70
100:0	62,14; 61,98	62,50	4,20; 4,25	4,16

соотношений. Результаты анализов приводятся в табл. 9. Как видно из полученных данных, вычисленный состав достаточно близок к найденному, что свидетельствует о сохранении соотношений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика поликонденсации. Получение смешанных полиэфиров осуществлялось на установке, описанной ранее (7). Как правило, поликонденсация проводилась одновременно, в одной бане, в шести пробирках, для того чтобы смешанные полиэфиры при различных соотношениях исходных компонентов были получены по возможности в одинаковых условиях. Поликонденсация проводилась в две стадии: первая стадия — в токе азота, при более низких температурах; вторая стадия — в вакууме при более высоких температурах. Температура процесса поликонденсации поддерживалась: в токе азота от 100 до 220°, при продолжительности процесса 15—17 *ч*; в вакууме от 100 до 260° (при постепенном подъеме температуры), при продолжительности процесса 25—48 *ч*. Общая продолжительность реакции 40—65 *ч*.

Для характеристики полученных смешанных полиэфиров в таблицах приведены следующие признаки: 1) внешний вид; 2) температура плавления; 3) вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле и 4) растворимость.

Смешанные полиэфиры не имеют резкой температуры плавления и переходят из твердого состояния в текучее через стадию размягчения. Начальная точка такого перехода характеризовалась как температура размягчения, конечная — как температура образования нити.

Для полиэфиров вязко-жидких при комнатной температуре температура плавления определялась следующим образом: 0,1 — 0,2 *г* продукта помещались в пробирку и охлаждались в охладительной смеси до перехода в твердое состояние. Застывший продукт медленно подогревался при комнатной температуре и за температуру размягчения принималась температура, при которой продукт начинал деформироваться под давлением термометра. За температуру образования нити принималась температура, при которой продукт прилипал к термометру и вытягивался в нить.

Температуры плавления до 250° определялись точно так же, с той разницей, что образцы нагревались под слоем расплавленного парафина для устранения воздействия кислорода воздуха. Температура плавления выше 250° определялась в запаянном капилляре при нагревании в латунном блоке.

Растворимость смешанных полиэфиров определялась качественно для некоторых растворителей; для ее определения образец полиэфира (0,2 *г*) загружался в колбочку и заливался растворителем (4 *мл*). Для определения растворимости при комнатной температуре колбочки с содержимым периодически встряхивались в течение 2—3 *ч*. Если полиэфир не растворялся при комнатной температуре, то колбочки нагревались с обратным холодильником в течение 2—3 *ч* при температуре кипения растворителя.

ВЫВОДЫ

1. Получен ряд двойных, смешанных полиэфиров, исходя из разных соотношений терефталевой кислоты и таких алифатических кислот, как: щавелевая, янтарная, глутаровая, адипиновая, азелаиновая и себациновая.

2. Установлена зависимость изменения температур плавления этих полиэфиров от соотношения исходных ароматической и алифатической кислот.

3. Установлено изменение растворимости двойных, смешанных полиэфиров в зависимости от соотношения исходных компонентов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, G. L. Dorough, J. Am. Chem. Soc., 52, 711 (1930).
2. H. Batzer, F. Wiloth, Makromol Chem. 8, 41 (1952).
3. O. B. Edgar, E. Ellery, J. Chem. Soc. 1952, 2633.
4. O. B. Edgar, J. Chem. Soc. 1952, 2638.
5. E. F. Izard, J. Pol. Sci. 8, 503 (1952).
6. W. Griehl, R. Hoffmeister, Faserforsch. u. Textiltechn. 11, 504 (1955).
7. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 164.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Недавно нами [1] предложен простой способ получения гидролизующихся фосфоркремнеорганических соединений при помощи реакции взаимодействия алифатических соединений с PCl_3 и O_2 [2, 3]. В американской литературе имеются упоминания о подобных работах, однако лишь в статьях обзорного характера [4—6] без приведения каких-либо экспериментальных данных.

Нами описано взаимодействие PCl_3 и O_2 с этилсиланхлоридами и тетраэтилсиланом [1]. Продолжая изучение этой реакции, мы установили, что увеличение радикала у исходного алкилсиланхлорида приводит к некоторому возрастанию выходов хлорангидридов кремнезамещенных алкилфосфиновых кислот, однако все же и в лучшем случае для метилпропилдихлорсилана выход не превышает 13%. В основном проходит реакция окисления треххлористого фосфора в хлорокись фосфора, не идущая, однако, в отсутствие органического соединения. При изучении реакции α- и β-хлорэтилтрихлорсиланов с PCl_3 и O_2 оказалось, что образующиеся хлорангидриды хлорэтилфосфиновых кислот являются весьма нестойкими веществами, распадающимися даже при хранении в запаянных ампулах. В продуктах распада установлено наличие $SiCl_4$. Вследствие распада указанные соединения удалось выделить с выходами всего лишь в 1—2%. Хлорангидрид, триэтилсилилхлорэтилфосфиновой кислоты, полученной из триэтилвинилсилана по схеме

$$(C_2H_5)_3SiCH=CH_2 + 2PCl_3 + O_2 \rightarrow (C_2H_5)_3SiCHClCH_2P(Cl)_2{=}O + POCl_3$$

также оказался нестойким соединением и частично распадался при перегонке и хранении. При реакциях PCl_3 и O_2 с триметилхлорсиланом, бензилтрихлорсиланом и β-фенилэтилтрихлорсиланом кремнеорганические вещества вернулись неизмененными, а треххлористый фосфор в значительной степени превратился в хлорокись фосфора. Попытки ввести в реакцию с различными алкилсиланхлоридами PBr_3 и $C_6H_5PCl_2$ не увенчались успехом, причем если $C_6H_5PCl_2$ в значительной степени превратился в $C_6H_5POCl_2$, то PBr_3 количественно вернулся неизмененным.

При гидролизе хлорангидридов трихлорсилилпропилфосфиновой кислоты (I) и метилдихлорсилилпропилфосфиновой кислоты (II) были получены смолы, частично растворимые в воде. При гидролизе смесей 20 мол.% (I) или (II) с 80 мол.% CH_3SiCl_3 образовывались смолы, не растворимые в воде. Все полученные смолы не поддерживали горения, даже будучи введены в пламя газовой горелки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие пропилтрихлорсилана с треххлористым фосфором и кислородом. В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником и трубкой для ввода O_2, помещалось 177,5 *г* (1 *мол*) $C_3H_7SiCl_3$ и 274 *г* (2 *мол*) PCl_3. В смесь со скоростью 4 *л/ч* пропускался сухой O_2. Температура смеси в процессе реакции поднималась до 50—70°. После того, как в течение 2 *ч* пропускания O_2 разогревания не наблюдалось, реакция заканчивалась. Исходные вещества и $POCl_3$ отгонялись в небольшом вакууме и затем разгонялись на колонке. Выделено 17,5 *г* PCl_3, 144,5 *г* $C_3H_7SiCl_3$ и 257,5 *г* $POCl_3$. Остаток перегнан в вакууме. Выделено 24,2 *г* хлорангидрида трихлорсилилпропилфосфиновой кислоты, свойства и выход которого представлены в таблице. Результаты остальных опытов, которые проводились в тех же условиях и с теми же соотношениями реагентов, также представлены в этой таблице.

Гидролиз $Cl_3SiC_3H_6POCl_2$ (I) и $Cl_2Si(CH_3)C_3H_6POCl_2$ (II). 20 *г* соединения (I) [или соответственно (II)] медленно при энергичном перемешивании прикапывалось к 250 *мл* дистиллированной воды. Образующийся осадок частично растворялся. Затем вода выпаривалась, и смола высушивалась при 150° в течение 10 *ч*. При гидролизе в тех же условиях смесей 20 мол.% (I) или (II) с 80 мол.% CH_3SiCl_3 получались смолы, не растворимые в воде.

Таблица

Исходное кремнеорганическое соединение	Полученное соединение	Выход в %		Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено в %				Вычислено в %			
		на вступивший в реакцию алкилсиланхлорид	на исходный алкилсиланхлорид				C	H	Cl	Si + P	C	H	Cl	Si+P
n-$C_3H_7SiCl_3$	$Cl_3SiC_3H_6P(=O)Cl_2$	72,2	8,2	134—142 (4)	1,5003	1,5202	12,48 12,60	2,12 2,10	59,30 59,12	20,15 29,20	12,18	2,03	60,07	20,30
n-$C_3H_7Si(Cl)_2$—CH_3	$Cl_2Si(CH_3)C_3H_6P(=O)Cl_2$	68,7	12,8	137—145 (4)	1,4978	1,4118	17,32 17,08	2,13 3,18	50,92 50,80	21,64 21,73	17,45	3,27	51,03	21,82
$CH_3CHCl\,SiCl_3$	$Cl_3SiC_2H_3ClP(=O)Cl_2$	24,5	1,8	135—140(4,5)	1,5068	1,6328	6,99 7,12	0,80 0,80	66,66 66,84	18,68 18,82	7,59	0,95	67,40	18,98
$ClCH_2CH_2SiCl_3$	$Cl_3SiC_2H_3ClP(=O)Cl_2$	28,3	2,1	141—146 (4)	1,5125	1,6812	7,04 7,08	0,92 0,86	67,10 67,00	18,74 18,88	7,59	0,95	67,40	18,98
$(C_2H_5)_3SiCH{=}CH_2$	$(C_2H_5)_3SiC_2H_3ClP(=O)Cl_2$	21	8	130—131 (5)	1,4948	1,1844	31,28 31,58	6,00 6,12	35,54 35,64	20,32 20,13	32,38	6,07	35,95	20,23

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием пропилтрихлорсилана, метилпропилдихлорсилана, α-и β-хлорэтилтрихлорсиланов и триэтилвинилсилана с треххлористым фосфором и кислородом синтезированы пять кремнезамещенных хлорангидридов алкил- и хлоралкилфосфиновых кислот.

2. Смолы, полученные гидролизом синтезированных соединений, обладают пониженной горючестью.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
адемии наук СССР

Поступило
10.VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Чернышев и А. Д. Петров, ДАН 105, 282 (1955).
2. J. O. Clyton, W. L. Jensen, J. Am. Chem. Soc. 70, 3880 (1948).
3. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев и М. А. Энглин, ДАН 67, 293 (1949); 73, 333 (1950).
4. Anonime, Chem. Eng. News 32, 1324 (1954).
5. I. R. Elliott, M. Prober, P. D. George, Rubber Plastics Age 37, 315 (1956).
6. P. D. George, M. Prober, I. R. Elliott, Chem. Revs. 56, № 6 (1956).

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, Б. П. ФАБРИЧНЫЙ и И. Ф. ШАЛАВИНА

О СИНТЕЗЕ β-(2-ТИЕНИЛ)АЛАНИНА

Данные, опубликованные в последнее время, говорят о том, что β-(2-тиенил)аланин обладает разносторонней биологической активностью. Например, как антагонист фенилаланина, он подавляет развитие некоторых микроорганизмов [1]; кроме того, ему присущи антивирусное действие [2] и способность задерживать рост злокачественных опухолей [3]. В связи с этим появился ряд работ, посвященных синтезу β-(2-тиенил)-аланина. В 1950 г. Кроу и Норд [4] получили эту аминокислоту, использовав реакцию 2-тиофенальдегида с роданином. По данным упомянутых авторов, этот способ дает возможность получать β(-2-тиенил)аланин с хорошим выходом, и его, очевидно, следует признать наиболее приемлемым из всех ныне известных путей синтеза указанного соединения [5, 6]. Однако в опытах синтеза аналога β-(2-тиенил) аланина—β-(2-фурил)-аланина метод, основанный на применении роданина [7], дал менее удовлетворительные результаты, чем предложенный Сасаки [8] синтез при помощи дикетопиперазина, позволяющий получать β-(2-фурил)аланин с очень хорошим выходом. В этой связи нам казалось целесообразным исследовать возможность синтеза β-(2-тиенил)аланина по методу Сасаки, т. е. в соответствии со схемой:

$$2\,C_4H_3S{-}CHO + H_2C\langle{}^{CO-NH}_{NH-CO}\rangle CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_4H_3S{-}CH{=}C\langle{}^{CO-NH}_{NH-CO}\rangle C{=}CH{-}C_4H_3S \rightarrow$$

$$\rightarrow C_4H_3S{-}CH_2CH\langle{}^{CO-NH}_{NH-CO}\rangle CHCH_2{-}C_4H_3S \rightarrow 2\,C_4H_3S{-}CH_2CH(NH_2)COOH$$

Проведенные нами опыты показали, что метод получения β-(2-тиенил)аланина при помощи дикетопиперазина относительно прост и удобнее некоторых из описанных ранее [5, 6], но преимуществ перед методом Кроу и Норда он не имеет. Выход β-(2-тиенил)аланина, указанный авторами, использовавшими роданин [4] (57%, считая на тиофенальдегид*), выше, чем достигнутый нами (36,5%, считая на тиофенальдегид, или 29% в пересчете на тиофен).

---

* Суммарный выход в 57% мы подсчитали, исходя из постадийных выходов, приведенных авторами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация тиофенальдегида с дикетопиперазином — получение 2,5-ди(α-теналь)-3,6-дикетопиперазина. Смесь 8,5 *г* (0,074 *мол*) дикетопиперазина, 20,8 *г* (0,186 *мол*) тиофенальдегида, 25 *г* безводного уксуснокислого натрия в 35 *мл* уксусного ангидрида нагревалась при перемешивании 8 *ч* (температура бани 126—130°). Получившаяся после охлаждения твердая масса несколько раз обработана горячей водой, осадок отфильтрован, тщательно промыт на фильтре горячей водой и затем прокипячен с небольшим количеством спирта. Остаток — светло-коричневый порошок — отфильтрован, промыт несколько раз эфиром и высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 15,2 *г* темно-желтого вещества с т. пл. 302—305° (с разложением). После перекристаллизации из уксусной кислоты 2,5-ди(α-теналь)-3,6-дикетопиперазин плавился с разложением при 310—314° *

Найдено %: C 55,42; 55,58; H 3,30; 3,39; S 21,02, 20,88
$C_{14}H_{10}N_2O_2S_2$. Вычислено %: C 55,59; H 3,33; S 21,20

Из объединенных водной, спиртовой и эфирной вытяжек было выделено 3,1 *г* не вошедшего в реакцию тиофенальдегида. Таким образом, выход неочищенного 2,5 ди-(α-теналь)-3,6-дикетопиперазина составляет 63,5% (считая на вошедший в реакцию тиофенальдегид).

Восстановление 2,5-ди-(α-теналь)-3,6-дикетопиперазина — получение 2,5-ди(α-тенил)-3,6-дикетопиперазина. Суспензия 6,3 *г* (0,021 *мол*) неочищенного 2,5-ди-(α-теналь)-3,6-дикетопиперазина в 600 *мл* спирта встряхивалась с 390 *г* 3%-ной амальгамы натрия, которая добавлялась небольшими порциями при одновременной нейтрализации реакционной смеси разбавленной (1 : 5) серной кислотой. После окончания реакции (исчезновение желтого осадка и заметное посветление раствора) осадок отфильтрован и фильтрат упарен в вакууме досуха. Этот осадок, являющийся смесью сульфата натрия с продуктом реакции восстановления, обработан 200 *мл* воды; нерастворившаяся часть отфильтрована, промыта водой, высушена и объединена с остатком после упаривания спиртового фильтрата. Полученный 2,5-ди(α-тенил)-3,6-дикетопиперазин без предварительной очистки использован в следующей стадии процесса — омылении. Аналитически чистый образец 2,5-ди-(α-тенил)-3,6-дикетопиперазина, плавящийся при 263—265° с разложением, получен двукратной перекристаллизацией вещества из спирта в присутствии активированного угля

Найдено %: C 54,73; 54,91; H 4,66; 4,75; S 20,72; 20,81
$C_{14}H_{14}N_2O_2S_2$. Вычислено %: C 54,87; H 4,61; S 20,93

Гидролиз 2,5-ди-(α-тенил)-3,6-дикетопиперазина—получение β-(2-тиенил)аланина. Неочищенный 2,5-ди-(α-тенил)-3,6-дикетопиперазин, полученный восстановлением 6,3*г* 2,5-ди-(α-теналь)-3,6-дикетопиперазина, кипятился 24 *ч* с раствором 48 *г* кристаллической гидроокиси бария в 300 *мл* воды. После добавления 300 *мл* воды раствор отфильтрован, барий осажден разбавленной серной кислотой, сульфат бария отфильтрован и промыт несколько раз горячей водой. Полученный фильтрат упарен в вакууме досуха; в остатке — 5,3 *г* загрязненного β-(2-тиенил)аланина. 3,0 *г* этого продукта кипятилось с 60 *мл* спирта. Нерастворившаяся часть отфильтрована, промыта спиртом и растворена в 75 *мл* воды; полученный раствор прокипячен с углем. При охлаждении раствора льдом выпали кристаллы, которые были промыты ледяной водой и высушены в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Получено 1,5 *г* β-(2-тиенил)аланина, который плавился с разложением при 268° (в запаянном капилляре, помещенном в предварительно нагретый до 250° прибор).

Найдено %: C 49,10; 49,30; H 5,46; 5,28; S 19,02; 18,94
$C_7H_9NO_2S$. Вычислено %: C 49,10; H 5,30; S 18,73

К фильтрату, полученному при отделении кристаллов, добавлено 400 *мл* спирта и 150 *мл* эфира. При стоянии в холодильнике выпал осадок, который был отфильтрован, промыт спиртом и высушен в вакуум-эксикаторе. Вес этой порции β-(2-тиенил)-аланина 0,8 *г*, т. пл. 264°(с разложением). Смешанная проба этого вещества с образцом β-(2-тиенил)аланина, синтезированного по способу Дитмера и других [6], при плавлении не дала депрессии. Различные авторы [4—6] для β-(2-тиенил)аланина приводят температуры плавления в пределах от 246—246,5° и до 273—275°. Всего при очистке 3,0 *г* вещества получено 2,3 *г* чистого продукта. Таким образом, суммарный выход β-(2-тиенил)аланина на двух последних стадиях составляет 57% от теорет., считая на 2,5-ди-(α-теналь)-3,6-дикетопиперазин.

---

* Определение температуры плавления этого вещества производилось при быстром нагревании его в запаянном капилляре в предварительно нагретом приборе.

ВЫВОДЫ

β-(2-тиенил)аланин получен конденсацией тиофенальдегида с дикетопиперазином восстановлением продукта конденсации и последующим гидролизом.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 12.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Ferger, V. du Vigneaud, J. Biol. Chem. 174, 241 (1948); W. F. Drea, J. Bact. 56, 257 (1948); H. Pope, J. Bact. 58, 223 (1949); H. Kihara, E. E. Snell, J. Biol. Chem. 212, 83 (1955).
2. M. E. Rafelslon, H. A. Pearson, R. J. Winzler, Arch. Biochem. 29, 69 (1950); G. C. Brown, J. Immunol. 69, 441 (1952); H. R. Morgan, J. Exp. Med. 99, 451 (1954).
3. J. A. Jacquez, C. C. Stock, R. K. Barclay, Cancer 6, 828 (1953); M. Rabinovitz, M. E. Olson, D. M. Greenberg, J. Biol. Chem. 210, 837 (1954).
4. B. F. Crowe, F. F. Nord, J. Org. Chem. 15, 81 (1950).
5. Han-Ching Yuan, Hsueh-Chih Li, J. Chinese Chem. Soc. 5, 214 (1937); C. A. 33, 496 (1938); G. Barger, A. P. T. Easson, J. Chem. Soc. 1938, 2100; J. V. Kostir, V. Kral, Collection Czechoslov. Chem. Communs 14, 263 (1949); N. F. Albertson, J. Am. Chem. Soc. 72, 1396 (1950).
6. K. Dittmer, W. Herz, J. S. Chambers, J. Biol. Chem. 166, 541 (1946).
7. C. Gränacher, Helv. 5, 610 (1922).
8. T. Sasaki, Ber. 54, 2056 (1921).

Л. И. ЗАХАРКИН, В. В. ГАВРИЛЕНКО и О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

ДЕЙСТВИЕ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ И ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДА НА ХЛОРИДЫ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА. СИНТЕЗ КАРБОНИЛОВ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Действие металлоорганических соединений на примере магнийорганических соединений на хлориды металлов VI группы в присутствии окиси углерода впервые было исследовано Жобом и Кассалем [1]; ими было найдено, что при этой реакции образуются карбонилы хрома, молибдена и вольфрама. В дальнейшем этот метод синтеза карбонилов металлов VI группы при помощи магнийорганических соединений был изучен в различных вариантах рядом других исследователей [2—4]. Нами в настоящей работе показано, что для получения $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$ с успехом могут быть использованы триэтилалюминий и диизобутилалюминийгидрид.

При проведении реакции хлоридов металлов VI группы с триэтилалюминием в эфирном растворе при давлении окиси углерода 30—50 *атм* и температуре 120—130° были получены $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ и $Cr(CO)_6$ с выходами 86,70 и 54% соответственно. При проведении реакции в этих же условиях с диизобутилалюминийгидридом $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ получены с выходами 73 и 75% соответственно. Синтез триэтилалюминия и триизобутилалюминия, из которого готовился диизобутилалюминийгидрид, проводился по реакции Циглера, Геллерта, Цозеля и др. [5] из алюминия, водорода и соответствующего олефина.

Ввиду отсутствия в литературе подробного описания проведения этой реакции мы в экспериментальной части приводим найденные нами условия синтеза $Al(C_2H_5)_3$ и $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение гексакарбонила хрома. а) 15 *г* безводного $CrCl_3$ и 52 *г* $Al(C_2H_5)_3$ в 100 *мл* эфира загружали в качающийся автоклав. Начальное давление окиси углерода 45 *атм*. Автоклав нагревали при температуре 120° в течение 5 *ч*. Осталось непрореагировавшим 7 *г* $CrCl_3$. Реакционную массу выливали на лед, подкисляли серной кислотой и перегоняли с паром. Кристаллы карбонила хрома отфильтровывались; из эфирного раствора после удаления эфира получали дополнительные количества карбонила. Получено 6,1 *г* $Cr(CO)_6$. б) 9 *г* $CrCl_3$ и 58 *г* $Al(i\text{-}C_4H_9)_2H$ в 100 *мл* эфира загружали в охлажденный автоклав. Начальное давление окиси углерода 45 *атм*. Автоклав остав-

ляли один день при комнатной температуре и затем нагревали 5 *ч* при 130°. Выделено 1 *г* непрореагированного $CrCl_3$. После обычной обработки получено 8,1 *г* $Cr(CO)_6$.

Найдено %: C 32,53; 32,52
C_6O_6Cr. Вычислено %: C 32,74

Получение гексакарбонила молибдена. а) 15 *г* $MoCl_5$ и 31 *г* $Al(C_2H_5)_3$ в 150 *мл* эфира загружали в охлажденный автоклав. Начальное давление окиси углерода 40 *атм*. Реакцию проводили 1,5 *ч* при комнатной температуре и 3 *ч* при 120°. Выделено обычным способом 10,2 *г* $Mo(CO)_6$. б) 13,7 *г* $MoCl_5$ и 45 *г* $Al(i\text{-}C_4H_9)_2H$ в 150 *мл* эфира загружали в охлажденный автоклав; начальное давление окиси углерода 40 *атм*. Реакцию проводили 4 *ч* при 120°. Получено 10,1 *г* $Mo(CO)_6$

Найдено %: C 27,07; 27,01
C_6O_6Mo. Вычислено %: C 27,28

Получение гексакарбонила вольфрама. В охлажденный автоклав загружали 15,5 *г* WCl_6 и 28 *г* $Al(C_2H_5)_3$ в 150 *мл* эфира. Начальное давление окиси углерода 42 *атм*. Реакцию проводили 1 *ч* при комнатной температуре и 3 *ч* при 120°. Получено 11,8 *г* $W(CO)_6$

Найдено %: C 20,62; 20,72
C_6O_6W. Вычислено %: C 20,50

Получение триэтилалюминия. Необходимый для синтеза $Al(C_2H_5)_3$ и $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ мелкодисперсный активный алюминий готовился дроблением на вибромельнице (при 3000 колебаний в минуту и амплитуде 3,5 *мм*) в камерах емкостью 40 или 200 *мл* из нержавеющей стали. В герметически закрывающуюся камеру на 40 *мл*, заполненную на $^3/_4$ объема стальными шарами диаметром 3,2 *мм*, помещали 5—6 *г* алюминиевой пыли (средний размер частиц 5—10 μ) и заливали 8—10 *мл* 5%-ного раствора триэтилалюминия (или соответственно триизобутилалюминия) в н.гептане. После 7—12 *ч* помола получался алюминий со средним размером частиц 1—2 μ, воспламеняющийся на воздухе. Суспензия алюминия в гептане, отделенная от шаров, немедленно употреблялась для реакции. Во вращающийся автоклав (2 *л*) загружали 60 *г* активного алюминия со средним размером частиц 1—3μ, 500 *мл* н.гептана, 160 *г* триэтилалюминия и давали сухой и не содержащий кислорода водород (150—160 *атм*). Автоклав нагревали до 110—115°; при этом происходило падение давления, которое прекращалось через 2 *ч*. По окончании поглощения водорода реакционная масса содержала ~70% диэтилалюминийгидрида и 30% триэтилалюминия. При правильном течении реакции не происходит образования этана*. Избыточный водород удаляли; при комнатной температуре вводили сухой, не содержащий кислорода этилен (давление 15—20 *атм*). Необходимое количество этилена поглощалось при 70—75° за 20—30 *мин*. Избыток этилена удаляли из нагретого автоклава, затем давали водород и реакцию проводили, как описано выше. После четырех повторений реакция закончилась. Полученный раствор отстаивался и декантировался с осадка. Гептан удаляли в небольшом вакууме. Получено 327 *г* триэтиалюминия с т. кип. 87—88° (3 *мм*)

Найдено %: Al 23,80; 23,84
$C_6H_{15}Al$. Вычислено %: Al 23,63

Получено также ~30 *г* вышекипящих фракций с т. кип. 90—95° (3 *мм*) с содержанием Al 20,4—20,8%.

Получение триизобутилалюминия. Во вращающийся автоклав (2 *л*) загружали 35 *г* измельченного алюминия, суспендированного в 200 *мл* гептана, 20 *г* триизобутилалюминия и 600 *мл* изобутилена; начальное давление водорода 150 *атм*. При 130—140° реакция заканчивалась за 1,5 *ч*. Растворитель удалялся в небольшом вакууме. Получено 210 *г* триизобутилалюминия с т. кип. 55—56° (0,5 *мм*)

Найдено %: Al 13,81; 13,88
$C_{12}H_{27}Al$. Вычислено %: Al 13,65

Получено также 40 *г* вышекипящих фракций (до 100° при 0,5 *мм*), состоящих в основном из диизобутилалюминийгидрида. Наряду с реакцией образования Al(*i*-

* Если брался алюминий с размером частиц 5—7 μ, то при температуре до 120° никакой реакции не наблюдалось. При повышении температуры до 130—150° наступала другая реакция, а именно — гидрирование триэтилалюминия по схеме:

$$(C_2H_5)_3Al + H_2 \rightarrow (C_2H_5)_2AlH + C_2H_6,$$

причем диэтилалюминийгидрид получался почти количественно.

$C_4H_9)_3$ наблюдается побочная реакция гидрирования изобутилена, которая может преобладать при применении алюминия с большим содержанием железа (например измельченного в железных камерах).

Получение диизобутилалюминийгидрида. 31 *г* триизобутилалюминия нагревали при 150—160° в небольшом вакууме в течение 1,5—2 *ч*. При этом в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, конденсировался изобутилен. Получено 20,5 *г* диизобутилалюминийгидрида с т. кип. 95,5—96,5° (0,2 *мм*) или 116—118° (1 *мм*)

Найдено %: Al 18,82; 18,47; C 67,15; 67,17; H 13,18; 13,38
$C_8H_{19}Al$. Вычислено %: Al 19,01; C 67,60; H 13,38

ВЫВОДЫ

Показано, что при действии окиси углерода на хлориды металлов VI группы в присутствии триэтилалюминия или диизобутилалюминийгидрида образуются карбонилы металлов VI группы.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Получено 12.VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Job, A. Cassal, C. r. 183, 392 (1926).
2. W. Hieber, E. Romberg, Z. anorg. Chem. 221, 321 (1935).
3. M. Windsor, Q. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 56, 823 (1934).
4. B. B. Owen, J. English, H. G. Cassidy, C. V. Dundon, J. Am. Chem. Soc. 69, 1723 (1947).
5. K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, Ang. Chem. 67, 424 (1955).

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА и И. Л. САФОНОВА

ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВОЙ И ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ

Ранее нами было показано, что системы, в которых трехчленное кольцо и двойная связь (C = C или C = O) находятся в сопряженном положении, легко гидрируются с размыканием цикла на холоду, особенно в присутствии палладиевой черни [1—4]. В настоящей работе описано гидрирование фенилциклопропана, в котором трехчленный цикл находится в сопряжении с ароматической системой двойных связей. Было найдено, что в присутствии палладия водород присоединяется к фенилциклопропану со средней скоростью 30 *мл* в минуту и гидрирование заканчивается после поглощения одного моля водорода. Полученный катализат кипел в интервале 0,1° и представлял собой индивидуальное вещество,— судя по константам — н.пропилбензол

$$\underset{\diagdown\ \ \diagup\ \ CH_2}{CH_2 - CH} - C_6H_5 \xrightarrow[20^\circ]{Pd;\ H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$$

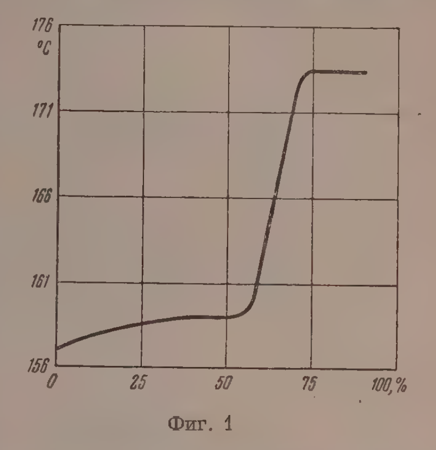
Здесь, как и в случаях, описанных ранее, трехчленный цикл раскрывался по связи лежащей рядом с заместителем; бензольное ядро не гидрировалось.

Совершенно иначе шло гидрирование фенилциклопропана в присутствии платиновой черни. Даже с большими количествами катализатора гидрирование шло примерно в 90 раз медленнее, чем с палладием, и настолько замедлялось с течением времени, что его не удавалось довести до конца. В опытах с маленькими навесками углеводорода количество поглощенного водорода доходило до 1,2—1,6 *мол*, при гидрировании большего количества фенилциклопропана опыт был прерван после поглощения 1 *мол* водорода, вследствие падения скорости гидрирования до 2—3 *мл* в час. Разгонка катализата этого опыта показала, что он существенным образом отличается от катализата, полученного присоединением одной молекулы водорода к фенилциклопропану в присутствии палладия, представляя собой не индивидуальное вещество, а смесь углеводородов. Судя по кривой разгонки, можно предположить, что, помимо фенилциклопропана и н.пропилбензола, катализат содержал также и пропилциклогексан, а может быть, и циклогексилциклопропан, константы которого в литературе не описаны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенилциклопропан синтезирован разложением пиразолинового основания, полученного действием гидразингидрата на коричный альдегид [5]. После перегонки в вакууме на колонке эффективностью ~30 теоретических тарелок, углеводород имел следующие константы: т. кип. 91,4—91,5° (52 *мм*); n_D^{20} 1,5337; d_4^{20} 0,9415. Приведенные в литературе свойства фенилциклопропана, а также возможных продуктов его гидрирования, даны в табл. 1. Методика гидрирования и выделения катализатов описана ранее [1]. Катализаты разгонялись на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок.

1. Гидрирование в присутствии палладиевой черни. Взято 16,9 *г* фенилциклопропана, 0,35 *г* палладиевой черни и 35 *мл* спирта. Поглотилось 3680 * *мл* водорода. Количество водорода, соответствующее одному молю — 3463 *мл*. Средняя скорость гидрирования 1800 *мл* в час. После разгонки 16,5 *г* катализата получено 15,2 *г* вещества, кипящего при 159,2—159,3° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,8623. Остаток 0,4 *г*; потери 0,9 *г*. Судя по константам, катализат представлял собой н.пропилбензол.



Фиг. 1

2. Гидрирование в присутствии платиновой черни. Взято 10,6 *г* фенилциклопропана, 0,82 *г* платиновой черни и 30 *мл* спирта. Средняя скорость гидрирования —20 *мл* водорода в час. После поглощения водорода в количестве, соответствующем одному молю (2033 *мл*)*, гидрирование было прервано. В разгонку взято 9,1 *г* катализата. Данные разгонки приведены в табл. 2 и на фиг. 1. Кривая разгонки, а также сравнение данных табл. 1 и 2 показывают, что во фракциях I, II и III могут присутствовать н.пропилциклогексан и н.пропилбензол; фракция V является не вошедшим в реакцию фенилциклопропаном, а фракция IV — переходная.

Таблица 1

Наименование углеводородов	Т. кип. в °С при 760 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}
Фенилциклопропан [5]	173,6	n_D^{15}1,5342	d_0^{20}0,9401
н.Пропилбензол [6]	159,217	1,49202	0,86204
Изопропилбензол [6]	152,392	1,49145	0,86179
н.Пропилциклогексан [6]	156,724	1,43705	0,79360
Изопропилциклогексан [7]	154,56	1,4409	0,8022

Таблица 2

№ фракций	Т. кип. в °С при 760 *мм*	Вес в *г*	Вес в %	n_D^{20}	d_4^{20}
I	157,0—158,2	1,8	19,7	1,4730	0,8414
II	158,2—158,9	2,4	26,4	1,4830	0,8538
III	158,9—160,1	1,1	12,2	1,4890	0,8606
IV	160,1—173,3	2,0	21,9	1,5132	0,9049
V	173,3	0,5	9,9	1,5321	0,9418
	Остаток	0,5			
	Потери	0,9			

* Объем водорода приведен к нормальным условиям.

ВЫВОДЫ

Найдены существенные различия в гидрировании фенилциклопропана в присутствии платиновой и палладиевой черни.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 36.
2. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1102.
3. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. Г. Сальникова, ДАН 115, 301 (1957).
4. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. Г. Сальникова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1401.
5. Н. М. Кижнер, ЖРХО 45, 949 (1913).
6. F. D. Rossini и др., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.
7. A. F. Forziati, F. D. Rossini, J. Res, Natl. Bur. Stand. 43, 473 (1949).

А. И. ШАТЕНШТЕЙН, Ю. Г. ДУБИНСКИЙ, Е. А. ЯКОВЛЕВА,
И. В. ГОСТУНСКАЯ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ АМИДОВ КАЛЬЦИЯ И КАЛИЯ

Ионы амида в жидком дейтероаммиаке катализируют изотопный обмен водорода в углеводородах. Последние проявляют при этом кислотные свойства и отдают протон иону амида, обладающему очень большим сродством к нему [1]. При изучении дейтерообмена в алкенах, катализируемого раствором амида калия, отмечена их изомеризация с перемещением двойной связи [2,3]. Изомеризацию катализирует также твердый амид кальция в отсутствие растворителя [4,5]. Изомеризация алкенов является одним из немногих примеров реакций, протекающих при щелочном катализе как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях [6].

Высказано предположение [5], что изомеризация проходит через стадию образования карбаниона. Общность причин реакций изомеризации дейтерообмена и их принадлежность к классу кислотно-основных процессов не вызывает сомнений. В таком случае следует ожидать, что на твердом дейтерированном амиде, безразлично $Ca(ND_2)_2$ или KND_2, содержащем адсорбированный дейтероаммиак, наряду с изомеризацией алкена может произойти замещение водорода на дейтерий. В связи с тем, что амид калия в жидком дейтероаммиаке катализирует обменную реакцию не только в алкенах, но и в других углеводородах, в частности ароматических, мы ожидали, что в последних возможен изотопный обмен водорода и при гетерогенном катализе твердыми дейтерированными амидами. В этом предварительном сообщении излагаются результаты опытов, при которых 2-метилбутен-1 или бензол нагревали с твердым $Ca(ND_2)_2$ или KND_2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт с амидом кальция проводили следующим образом. Навеску мелко измельченного кальция помещали в стеклянную ампулу, имеющую форму, показанную на фигуре, закрепленную при помощи сплава Вуда в стальной детали с резьбой, ввинчивали последнюю в стальной прибор с вентилем [см. [7], фиг. 3] и приливали жидкий ND_3. Образование $Ca(ND_2)_2$ происходит очень медленно (одна-две недели), для его ускорения в части опытов добавляли окись железа, катализирующую превращение гексааммиаката кальция в амид. KND_2 готовили реакцией между тяжелым аммиаком и металлическим калием. Для более равномерного распределения амида на поверхности ампулы быстро отгоняли аммиак и откачивали его следы, нагревая ампулу на водяной бане. Необходимое количество чистого перегнанного над натрием углеводорода наливали в ампулу небольшого размера, которую ввинчивали во второе отверстие прибора с вентилем, переворачивали прибор и, открывая вентиль, вводили углеводород в эвакуированную охлажденную ампулу, содержащую амид. Затем ампулу с реакционной смесью перепаивали и помещали в термостат. Для того чтобы отогнать углеводород после опыта, капиллярный отросток ампулы помещали в жидкий азот, капилляр с веществом отрезали, и вещество перегоняли над прокаленным сульфатом никеля,

чтобы связать следы аммиака, если бы они имелись. Измеряли показатель преломления углеводорода после опыта и сжигали его. После очистки образовавшейся воды измеряли ее плотность капельным методом [8]. Всего выполнено более шестидесяти опытов. В основной серии опытов амиды были на 90 ат.% дейтерированы. Соотношение между количеством амида и углеводорода было приблизительно постоянным: 1,1—1,2 *г* $Ca(ND_2)_2$ и 0,5—0,6 *г* KND_2 и 0,10—0,20 *г* углеводорода, т. е. $\approx$ 5—12 *мол* амида Ca и $\approx$ 4—8 *мол* амида K на 1 *мол* углеводорода. Температура термостата 70°. Приводим результаты основной серии опытов.

2-Метилбутен-1 — $Ca(ND_2)_2$. Измерения показателя преломления продукта реакции показали, что равновесие реакции изомеризации [5] достигается уже через 10—20 *мин*; показатель преломления углеводорода до опыта n_D^{20} 1,3778; после нагревания с амидом кальция n_D^{20} 1,385—1,388. В отдельных опытах наблюдались отклонения. Результаты дейтерообмена таковы: первое число указывает продолжительность нагревания, а второе — концентрацию дейтерия (в ат.%) в воде от сожжения углеводорода: 10 *мин*—0,3; 10 *мин*—0,2; 20 *мин*—0,1; 20 *мин*—0,5; 30 *мин*—2,5; 30 *мин*—0,4; 1 *ч*—0,9; 2 *ч*—1,2; 4 *ч*—2,0; 5 *ч*—3,6; 6 *ч*—4,3; 6 *ч*—1,2; 9 *ч*—3,6; 9 *ч*—11,3.

Из этих данных видно, что между амиленом и твердым амидом кальция проходит изотопный обмен водорода. Плохая воспроизводимость результатов измерений, видимо, прежде всего объясняется тем, что от опыта к опыту изменяется поверхность амида. Возможно также, что на амиде адсорбировано различное количество аммиака*. Хотя ввиду плохой воспроизводимости измерений количественные сопоставления затруднительны, все же заметно, что равновесие реакции изомеризации достигается быстрее, чем равновесие обменной реакции.

2-Метилбутен-1 — KND_2: 20 *мин* — 0,1; 7 *ч* — 1,3; 20 *ч* — 1,3; 27 *ч* — 3,6; 28 *ч* —4,2. Эти измерения показывают, что обменная реакция происходит при действии на алкен не только амида кальция, но и амида калия.

Бензол — KND_2: 1 *ч* — 6,9; 1 *ч* — 5,8; 7 *ч* — 20; 7 *ч* — 7,9. В двух опытах с амидом кальция, выполненных при 120°, удалось ввести в бензол более 30 ат. % дейтерия. Опыты с бензолом позволяют сделать вывод, что обменная реакция протекает и с неизомеризующимся углеводородом — бензолом, даже еще с большей легкостью, чем с амиленом.

Итак, не только изомеризация алкенов, но и дейтерообмен в непредельных и ароматических углеводородах катализируется ионами амида в аммиачном растворе и твердыми амидами в гетерогенных условиях. Это подтверждает правильность мысли относительно общности причин, вызывающих обе реакции, а также говорит о сходстве механизма реакций, протекающих в растворе и на твердой поверхности. В литературе имеются многочисленные данные по катализу реакций (в том числе изомеризации и дейтерообмена) кислотами и твердыми контактами, обладающими кислотными свойствами (например алюмосиликатами, для которых измерена функция кислотности H_0 [11]). В то же время в литературе почти отсутствуют сведения о щелочном гетерогенном катализе [6]. Поэтому сделанные нами наблюдения, в известной мере восполняющие этот пробел, представляют интерес для теории катализа.

Явление щелочного гетерогенного катализа изомеризации углеводородов и изотопного обмена водорода в них заслуживает дальнейшего исследования.

ВЫВОДЫ

Показано, что изомеризация алкенов с перемещением двойной связи и водородный обмен в углеводородах принадлежат к классу кислотно-основных реакций; они катализируются ионами амида в аммиачных растворах и твердыми амидами в гетерогенных условиях.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
и Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12.VII.1957

* Мы сделали попытку возможно полнее десорбировать аммиак и проверить, происходит ли при этом обменная реакция, но встретились с трудностями. При нагревании амида кальция с одновременной откачкой в вакууме наблюдается разложение (вероятно, с образованием имида), а амид калия при плавлении реагирует со стеклом [9]. Чтобы снизить температуру плавления амида и облегчить удаление аммиака, мы решили воспользоваться низкоплавкой смесью амида натрия и калия [10], но высокая ее вязкость затрудняет полное удаление аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Усп. хим. 24, 377 (1955).
2. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева и Н. М. Дыхно, ДАН 85, 381 (1952); ЖФХ 28, 196 (1954).
3. А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, ДАН 108, 294 (1956).
4. И. В. Гостунская и Б. А. Казанский, ЖОХ, 25, 1995 (1955).
5. И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина и Б. А. Казанский, ДАН 108, 473 (1956).
6. И. И. Иоффе и С. З. Рогинский, ЖФХ 31, 612 (1957).
7. А. И. Шатенштейн, ЖФХ 15, 246 (1941).
8. А. И. Шатенштейн и Я. М. Варшавский, Ж. анал. хим. 11, 746 (1956).
9. P. V. Paterson, F. W. Bergstrom, Ind. Eng. Chem. 6, 136 (1934).
10. C. A. Kraus, E. J. Cuy, J. Am. Chem. Soc. 45, 712 (1923).
11. H. A. Benesi, J. Am. Chem. Soc. 78, 5490 (1956).

А. П. МЕЩЕРЯКОВ и Л. В. ПЕТРОВА

СИНТЕЗ КЕТОКИСЛОТ ИЗ ЭФИРОВ МОНОХЛОРАНГИДРИДОВ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ И ОЛЕФИНОВ

Из существующих методов [1—4] получения кетокислот заслуживают внимания каталитические методы синтеза, в частности, на базе алкенов известного строения и ангидридов и хлорангидридов одноосновных и двухосновных кислот. При взаимодействии хлорангидридов кислот с алкенами, в присутствии галогенидов металлов, происходит присоединение их по месту двойной связи так, что галоид идет к наименее гидрогенизированному, а ацильный остаток кислоты к наиболее гидрогенизированному углеродному атому алкена [5]. Учитывая, что ангидриды моноэтиловых эфиров изученных нами (щавелевой, янтарной, адипиновой) кислот почти не вступают в реакции с α-алкенами нормального строения, нами были использованы для синтеза кетокислот более реакционноспособные их хлорангидриды по следующей схеме:

$$R-CH=CH_2+ClC(=O)-(CH_2)_nCOOC_2H_5 \xrightarrow{ZnCl_2} R-CH(Cl)-CH_2-C(=O)-(CH_2)_nCOOC_2H_5$$

$$\xrightarrow[H_2]{10\%Pd(CaCO_3)\;\; 10\%\;KOH} R-CH_2-CH_2-C(=O)-(CH_2)_nCOOK \xrightarrow{10\%H_2SO_4}$$

$$R-CH_2-CH_2-C(=O)-(CH_2)_nCOOH.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

6-Кето-7-деценовая кислота $C-C-C=C-C(=O)-C-C-C-C-COOH$; $C_{10}H_{16}O_3$.

$C_{10}H_{16}O_3$. Из бутена-1 и хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты [т. кип. 155—158° (60 *мм*); d_4^{20} 1,089; n_D^{20} 1,4399] в присутствии хлористого цинка, при температуре 0° (2 *ч*) и 20° (8 *ч*), в металлической уточке при перемешивании на качалке образуется этиловый эфир 6-кето-7-деценовой кислоты $C_{12}H_{22}O_3Cl$ с выходом 60% [т. кип. 145—150° (6 *мм*); d_4^{20} 1,0098; n_D^{20} 1,4363], 3-часовым кипячением которого с 10%-ным спиртовым раствором KOH получена калиевая соль кетокислоты, а обработкой последней 15% H_2SO_4 выделена 6-кето-7-деценовая кислота с выходом 37,5% [т. кип. 165—175° (3 *мм*)].

8-Метил-6-кето-7-ноненовая кислота $C-C(C)=C-C(=O)-C-C-C-C-COOH$;

$C_{10}H_{16}O_3$. При взаимодействии изобутилена и дихлорангидрида адипиновой кислоты [т. кип. 148—149° (5 *мм*)] в присутствии хлористого цинка, при температуре 0° и постоянном перемешивании, образуется хлорангидрид кетокислоты; отщеплением от него HCl 10%-ным раствором KOH при нагревании (на водяной бане) в течение 4 *ч* была получена калиевая соль кетокислоты, обработкой ее 10%-ной H_2SO_4 выделена кетокислота $C_{10}H_{16}O_3$ с выходом 15% (т. пл. 30—31°).

4-Кетодекановая кислота C — C — C — C — C — C — C — C — C — COOH;
(‖ O при седьмом C)

$C_{10}H_{18}O_3$. Взаимодействием гексана-1 (т. кип. 63,5— 64,0°) с монохлорангидридом янтарной кислоты [т. кип. 90—95° 10 *мм*);) в присутствии хлористого цинка при температуре 20°, в течение 10 *ч*. в приборе Гриньяра при перемешивании образуется этиловый эфир 6-хлор-4-кетодекановой кислоты с выходом 45%, который после отщепления HCl и гидрирования над катализатором (10% Pd на $CaCO_3$ [6]) при 20° дает 4-кетодекановую кислоту (т. пл. 60° из 50%-ного этилового спирта) с выходом 31%.

6-Кетододекановая кислота C — C — C — C — C — C — C — C — C — C — C —
(‖ O при седьмом C)

COOH; $C_{12}H_{22}O_3$. Из гексана-1 и хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты в присутствии хлористого цинка в аналогичных условиях образуется этиловый эфир 8-хлор-6-кетододекановой кислоты с выходом 44% [т. кип. 168—173° (30 *мм*) омылением и гидрированием которого выделена 6-кетододекановая кислота с выходом 26%; т. пл. 54—56°. Семикарбазон имеет т. пл. 126°. Эта кислота нами была получена также элементоорганическим синтезом из магнийбромгексила (т. кип. 153—155°) и ангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты [т. кип. 188—198° (2 *мм*)] и также имела ту же температуру плавления. Проба смешения кетокислот и их семикарбазонов депрессии не давали.

7,7,8-Триметил-6-кето-8-нонековая кислота C = C — C — C — C — C — C —C—
(| C при втором C; C сверху и | C снизу при третьем C; ‖ O при четвертом C)

COOH; $C_{12}H_{20}O_3$. При взаимодействии тетраметилэтилена (т. кип. 72—73°; d_4^{20} 0,7028; n_D^{20} 1,4120), полученного дегидратацией пинаколинового спирта над $ZnCl_2$ на пемзе, при 180—220° и монохлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты в присутствии $ZnCl_2$ был получен этиловый эфир 8-хлор-7,7,8-триметил-6-кетононеновой кислоты с выходом 82,4% [т. кип. 152—155° (8 *мм*); d_4^{02} 0,9822; n_D^{20} 1,4529]; двухчасовым кипячением его с 10%-ным спиртовым раствором KOH была выделена разгонкой 7,7,8-триметил-6-кето-8-ноненовая кислота с выходом 79% [т. кип. 175—180° (2 *мм*)].

7,7,8-Триметил-6-кето-8-нонановая кислота C — C — C — C — C — C — C —C —
(| C при втором C; C сверху и | C снизу при третьем C; ‖ O при четвертом C)

COOH; $C_{12}H_{22}O_3$. Гидрированием 7,7,8-триметил-6-кето-8-ноненовой кислоты над катализатором (10% Pd на $CaCO_3$), при комнатной температуре, получена 7,7,8-триметил-6-кетононановая кислота с выходом 53% [т. кип. 193—195° (5 *мм*)].

6-Кетотридекановая кислота C — C — C — C — C — C — C — C — C — C — C —
(‖ O при восьмом C)

C — COOH; $C_{13}H_{24}O_3$. Из гептена-1 [т. кип. 93,0 — 93,5°; d_4^{20} 0,6949; n_D^{20} 1,4002] и монохлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты в присутствии хлористого цинка образуется этиловый эфир 8-хлор-6-кетотридекановой кислоты ($C_{13}H_{27}ClO_3$) с выходом 72%, омылением и одновременным гидрированием которого над катализатором (10% Pd на $CaCO_3$) выделена 6-кетотридекановая кислота (т. пл. 66—68°). Семикарбазон имеет т. пл. 124,5—125,0°; выход 50%.

ВЫВОДЫ

Впервые синтезированы каталитическим методом из соответствующих алкенов и хлорангидридов кислот: 1) 6-кето-7-деценовая кислота; 2) 8-метил-6-кето-7-ноненовая кислота; 3) 4-кетодекановая кислота; 4) 6-кетододекановая кислота; 5) 7,7,8-триметил-6-кето-8-ноненовая кислота; 6) 7,7,8-триметил-6-кетононановая кислота; 7) 6-кетотридекановая (ранее получена элементоорганическим синтезом) [4].

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Шрейбер, Cr. Acad Sic. **238**, 1037 (1954).
2. Н. Р. Бýу-Хой, Rec. trav. chim. **72**, 84 (1953).
3. Р. П. Менстед, Я. Оуж, Р. Уэбб, J. Chem. Soc. 1218 (1953).
4. Я. Плешек, Сб. чехосл. хим. работ **21**, № 5, 1312 (1956).
5. А. П. Мещеряков и Л. В. Петрова, ДАН **103**, № 2 (1955).
6. B. R. Mozingo, Org. Syntheses 26, 77 (1946); Органические реакции, сб. 4, 1951, стр. 341.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. М. ХОМУТОВ и А. П. АЛИМОВ

СИНТЕЗ СЛОЖНОГО ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ВИННОЙ КИСЛОТЫ

Синтез виниловых эфиров путем взаимодействия винилацетата со спиртами или кислотами описан в литературе [1, 2]. В зависимости от температуры реакции этим методом можно синтезировать как простые, так и сложные виниловые эфиры. Реакция винилирования кислот при действии винилацетата может быть выражена следующим уравнением:

$$CH_2{=}CHOCOCH_3 + RCOOH \xrightarrow[HgSO_4]{20-80^\circ} CH_2 = CHOCOR + CH_3COOH.$$

Указанным способом «косвенного винилирования» получены сложные виниловые эфиры одноосновных и двуосновных кислот: стеариновой, лауриновой, бензойной, янтарной, адипиновой [2, 3].

В литературе описаны сложные виниловые эфиры одноосновных оксикислот [4]. Нами были проведены опыты по синтезу сложного винилового эфира двуосновной четырехатомной оксикислоты — *d*-винной кислоты. Синтез сложного дивинилового эфира винной кислоты можно представить следующей схемой:

$$HOOC-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}COOH + 2CH_2 = CHOCOCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2 = CHOOC-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOCH = CH_2 + 2CH_3COOH$$

Одновременно идет образование этилидендиацетата в результате взаимодействия винилацетата с уксусной кислотой:

$$CH_2 = CHOCOCH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{cases}$$

Полученный дивиниловый эфир винной кислоты представляет собой вязкую, слабоокрашенную жидкость, растворимую в серном эфире, ацетоне, бензоле, спирте; он количественно омыляется на холоду при встряхивании с водным раствором щелочи. Дивиниловый эфир винной кислоты полимеризуется в присутствии перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты и сополимеризуется с метиловым эфиром метакриловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную мешалкой, обратным хлодильником и трубкой для пропускания азота, помещали 75 *г* (0,5 *мол*) винной кислоты, 520 *г* (6 *мол*) винилацетата, 0,03 *г* резината меди и 3 *г* уксуснокислой ртути. При энергичном перемешивании добавляли 0,75 *г* 100%-ной серной кислоты и нагревали реакционную смесь на водяной бане до 80°. Перемешивание и нагревание длилось 10—12 *ч* до полного исчезновения осадка винной кислоты. Не прекращая перемешивания, добавляли к содержимому колбы 2 *г* уксуснокислого натрия для нейтрализации катализатора. Переносили реакционную смесь в колбу Кляйзена, отгоняли винилацетат в вакууме водоструйного насоса и далее, понизив давление до 1—3 *мм*, разгоняли продукты реакции. В результате разгонки получили фракции:

Фр. I, т. кип. 28—40° (2 *мм*); 105 *г*
Фр. II, т. кип. 40—120° (2 *мм*); 4 *г*
Фр. III, т. кип. 120—130° (2 *мм*); 50 *г*

После перегонки в колбе остается смола, не растворимая в бензоле и ацетоне.

Фракция I была обработана водным раствором соды для нейтрализации уксусной кислоты, промыта водой, просушена над хлористым кальцием и перегнана в колбе Фаворского. Продукт, кипящий при 60—61° (10 *мм*), имеет следующие константы: n_D^{20} 1,4021; d_4^{20} 1,071; найдено *MR* 33,21; вычислено для $C_6H_{10}O_4$ *MR* 33,45.

Эти константы соответствуют этилендиацетату; выход 45 *г*.

К фракции III добавляли безводную соду для нейтрализации находящейся в ней уксусной кислоты и перегоняли в колбе Фаворского. Продукт кипит при 127—128° (2 *мм*) и имеет константы: n_D^{20} 1,4516; d_4^{20} 1,252; найдено *MR* 43,60; вычислено для дивинилового эфира винной кислоты *MR* 44,87.

Найдено %: C 47,94; 47,66; H 5,03; 5,08
$C_8H_{10}O_6$. Вычислено %: C 47,5; H 4,95

Определение активного водорода (по Терентьеву):

Найдено: $H_{акт.}$ 0,927; 0,18
Вычислено: $H_{акт.}$ 0,99

Выход 30—31 *г* (30—31% от теор.). Омыление сложного дивинилового эфира винной кислоты: оттитровано кислоты в % от теорет. 100,2, 100,6.

ВЫВОДЫ

Синтезирован сложный дивиниловый эфир *d*-винной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19. VII 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Adelman, J. Am. Chem. Soc. 75, 2678 (1953).
2. R. L. Adelman, J. Org. Chem. 14, 1057 (1949).
3. J. Oil Chemists Soc. Japan 1, 76—79 (1952); C. A. 47, 3232 (1953).
4. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев и Н. Н. Овчинникова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 556.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Л. И. ШМОНИНА

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА

Гексахлорбутадиен $CCl_2 = CCl - CCl = CCl_2$ (V) является прекрасным растворителем для многих органических веществ и благодаря своей химической стойкости нашел широкое применение в современной технике. В литературе имеются работы, описывающие некоторые возможные пути синтеза гексахлорбутадиена (V) [1], а также ряд патентов, кратко сообщающих о получении отдельных промежуточных соединений синтеза (V) [2]. Представляло интерес исследовать также и другие пути синтеза этого ценного для техники продукта, исходя из доступного сырья. Так, в предыдущем сообщении нашей лаборатории [3] была показана возможность получения гексахлорбутадиена (V) на основе диацетилена. Нам казалось также интересным проверить возможность получения вещества (V), исходя из бутиндиола по следующей схеме:

$$CH_2OH - C \equiv C - CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} \underset{(I)}{CH_2Cl - C \equiv C - CH_2Cl}$$

$$\xrightarrow[CCl_4]{Cl_2} \underset{(II)}{CH_2Cl - CCl_2 - CCl_2 - CH_2Cl} \qquad (1)$$

$$\xrightarrow[KOH,\ CH_3OH]{-2HCl} \underset{(III)}{CHCl = CCl - CCl = CHCl} \qquad (2)$$

$$\xrightarrow[SbCl_3,\ CCl_4]{Cl_2} \underset{(IV)}{CHCl_2 - CCl_2 - CCl_2 - CHCl_2} \qquad (3)$$

$$\xrightarrow[NaOH,\ CH]{-2HCl} \underset{(V)}{CCl_2 = CCl - CCl = CCl_2} \qquad (4)$$

Приведенная схема полностью в литературе не была осуществлена, хотя отдельные ее стадии были известны.

1,4-Дихлорбутин (1) получали по известной методике Джонсона [4] с выходом 86%. Хлорирование 1,4-дихлорбутина (I) ранее не описано. Относительно присоеди-

нения хлора к дизамещенной тройной связи имеется лишь одно указание о получении тетрахлортолана при насыщении хлором, охлажденного до 0°, раствора толана в хлороформе [5]. Как оказалось, 1,4-дихлорбутин (I) в этих условиях совсем не присоединял хлора. Нам удалось осуществить эту реакцию с выходом ~98% хлорированием (I) в растворе четыреххлористого углерода при температуре —40, —50° и с выходом ~75% при температуре 60°, считая на кристаллический гексахлорбутан (II). 1,2,3,4-Тетрахлорбутадиен (III) получали дегидрохлорированием (II) при помощи метанольного раствора едкого кали, согласно американскому патенту [1]. Эта реакция протекает сложно, и выход кристаллического продукта (III) составляет 30—40%. Наряду с кристаллическим образуется значительное количество жидкого продукта, по-видимому, смеси изомеров, которая ближе не исследовалась. Позднее, при небольшом изменении методики, указанной в патенте, нам удалось получить кристаллический тетрахлорбутадиен (III) с выходом 50%. Хлорирование кристаллического продукта (III) в присутствии катализатора ($SbCl_3$) при температуре 30—50° оканчивается образованием гексахлорбутена, а не октахлорбутана (IV), как это указано в германском патенте [2]:

$$CHCl = CCl - CCl = CHCl \xrightarrow[SbCl_3,\ CCl_4]{Cl_2} \underset{(VI)}{CHCl_2 - CCl = CCl - CHCl_2}.$$

Октахлорбутан (IV) мы синтезировали действием жидкого хлора на кристаллический (III) под давлением в запаянных ампулах и при освещении УФ-светом [3]. Выход кристаллического октахлорбутана (IV) составил при этом 91%. Последняя стадия получения гексахлорбутадиена (V) путем дегидрохлорирования октахлорбутана (IV) была осуществлена ранее [3]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Дихлорбутин (I) и 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен (III) получали, как указано ранее [2, 4], и они имели следующие константы: 1,4-дихлорбутин (I), т. кип. 71—72° (25 *мм*); n_D^{20} 1,5050; 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен (III), т. пл. 47—48°.

Хлорироване 1,4-дихлорбутина (I)

а) В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали раствор 20 *г* 1,4-дихлорбутина в 120 *мл* четыреххлористого углерода. Раствор подогревали до 60° и при энергичном перемешивании пропускали сильную струю хлора. Дальнейшее хлорирование вели при 65—67° 3—4 *ч* при непрерывном пропускании хлора. После удаления четыреххлористого углерода получено 32 *г* (74,4%) гексахлорбутана (II) в виде белого кристаллического вещества с т. пл. 105—106° и 5,5 *г* жидкости с n_D^{20} 1,5270, которая далее не исследовалась. По литературным данным, гексахлорбутан имеет т. пл. 105—106° [6], 107° [2].

б) К раствору 70 *г* хлора в 100 *мл* четыреххлористого углерода при —60° и при энергичном перемешивании прибавляли по каплям в течение 30 *мин* раствор 10 *г* 1,4-дихлорбутина в 50 *мл* четыреххлористого углерода. Смесь перемешивали в течение 6 *ч* при температуре —40, —45°, оставляли на ночь и утром продолжали перемешивать в течение 1,5 *ч* при 40—50°. После удаления растворителя получили 21 *г* (97,6%) гексахлорбутана (II), не давшего депрессии температуры плавления с вышеописанным образцом. Жидкий продукт в этих условиях не получен.

Хлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена (III)

а) В раствор 7,8 *г* тетрахлорбутадиена (III) в 100 *мл* четыреххлористого углерода добавляли 1 *г* $SbCl_3$ и при комнатной температуре пропускали сильную струю хлора. Через 30 *мин* температуру смеси повышали до 50—55° и продолжали пропускание хлора еще в течение 3—4 *ч*. После удаления четыреххлористого углерода получено 5 *г* (выход 50%) 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена (VI) в виде бесцветных ромбов с т. пл. 76—77°. Дважды перекристаллизованный из спирта (VI) плавился при 77,5—78° и не дал депрессии температуры плавления с заведомым образцом [3].

Найдено %: C 18,03; 17,86; H 0,84; 0,74; Cl 81,27; 81,30
$C_4H_2Cl_6$. Вычислено %: C 18,28; H 0,77; Cl 80,95

По литературным данным, гексахлорбутен (VI) имеет т. пл. 80° [2].

б) В стеклянную ампулу помещали раствор 8,6 г тетрахлорбутадиена (III) в 35 мл четыреххлористого углерода и при охлаждении до —70° насыщали хлором (привес 60 г), после чего ампулу запаивали. Реакционную смесь оставляли на 15—20 ч при комнатной температуре, а затем 30 ч освещали ультрафиолетовым светом. После удаления избыточного хлора и растворителя получено 13,7 г (91%) октахлорбутана (IV), не давшего депрессии температуры плавления с заведомым образцом [3].

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность получения гексахлорбутадиена, исходя из бутиндиола.
2. Изучены условия хлорирования 1,4-дихлорбутина (I); С количественным выходом получен гексахлорбутан (II).
3. Показано, что при хлорировании 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена в зависимости от условий реакции могут быть получены как 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутен, так и октахлорбутан (*V*).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 25. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. T. McBee, H. B. Haas, E. Pierson, Ind. Eng. Chem. **33**, 181 (1941); E. T. McBee, R. E. Hatton, Ind. Eng. Chem. **41**, 809 (1949); O. Fruhrirth, Ber. **74**, 1700 (1941); I. A. Krynitsky, H. W. Carhart, J. Am. Chem. Soc. **71**, 816 (1949); A. Roeding, Ann. 574, 122 (1951); В. М. Жулин. канд. диссертация, М., 1956 г.
2. R. Decker, H. Holz, Герм. пат. 836641 (1952); C. A. 5421a (1953); P. A. Wiseman, Ам. пат. 122, 130; C. A. **10**, 674, (1952); 7533 (1953); E. Müller, T. Hunther, Ber. **64**, 589 (1931).
3. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро и Л. И. Шмонина, ДАН (в печати).
4. A. W. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 1009 (1946).
5. В. Редзко, ЖРФХО **21**, 421 (1889).
6. P. A. Wiseman, Англ. пат. 675372; C. A. **10**, 674 (1952).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 11*. КОНДЕНСАЦИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С ЛАКТАМАМИ

Реакция конденсации органических окисей с лактамами в литературе не описана**. Имеются краткие сведения о присоединении окиси этилена, эпихлоргидрина и глицида к таким близким по строению к лактамам соединениям, как ацетамид, бензамид [3], фталимид [4] и др.

В данной работе изучалось взаимодействие окиси этилена с пирролидоном и капролактамом. Более подробно условия реакции исследованы на примере пирролидона. Процесс проводился при температуре 20, 60 и 200° в присутствии воды, CH_3OH, H_2SO_4 или без них, а также при различных соотношениях исходных веществ. При температурах 20 и 60° окись этилена не реагировала с пирролидоном, при 200— 210° (опыты осуществлялись в стальных автоклавах) происходило взаимодействие указанных веществ с образованием N-(β-гидроксиэтил)-пирролидона, синтезированного ранее из бутиролактона и этаноламина [5]

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad C=O \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad C=O \\ \diagdown N \diagup - CH_2 - CH_2OH \end{matrix}$$

Исследование различных условий реакции показало, что выход гидроксиэтилпирролидона повышается с увеличением количества окиси этилена, взятой в реакцию. Наилучшие результаты были получены при соотношении пирролидон : окись этилена 1 : 2. Дальнейшее увеличение избытка окиси существенного преимущества не дало. Выход повышался также при прибавлении к реакционной массе небольших количеств воды или спирта (до 3%); при этом уменьшалось смолообразование, что облегчало выделение продукта. Прибавление воды в больших количествах отрицательно сказывалось на выходе гидроксиэтилпирролидона.

---

* Сообщение 10, см. литературную ссылку [1].

** После того как данная работа была направлена в печать, появилось сообщение о присоединении лактамов к окиси стирола [2[.

Строение образующегося N-(β-гидроксиэтил)пирролидона доказано по совпадению констант с литературными, а также некоторыми превращениями: при взаимодействии с хлористым тионилом полученный нами продукт образует описанный ранее N-(β-хлорэтилпирролидон), [5], который при нагревании со щелочью отщепляет HCl, давая N-винилпирролидон.

```
CH2 — CH2              CH2—CH2               CH2 — CH2
|       |      SOCl2   |      |      NaOH    |       |
CH2    C=O    ------>  CH2   C=O    ------>  CH2    C=O
  \   /                  \   /                 \   /
   N — CH2 — CH2OH        N — CH2 — CH2Cl       N — CH = CH2
```

В условиях, аналогичных для реакции пирролидона с окисью этилена (с добавлением воды, спирта или без них), изучалось взаимодействие последней с капролактамом. Однако в данном случае не удалось выделить соответствующее гидроксипроизводное. В мягких условиях (низкая температура) капролактам возвращался неизмененным, в более жестких (200—210°) — получалось окрашенное в бурый цвет порошкообразное вещество. По всей вероятности, оно представляло смесь полимеров капролактама. Известно, например, что при высокой температуре, особенно в присутствии незначительных количеств воды или спирта, в капролактаме размыкается цикл с образованием равновесного продукта полимеризации, состоящего из линейного полимера, включая ε-аминокапроновую кислоту, непрореагировавшего лактама и циклических олигомеров [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Конденсация окиси этилена с пирролидоном. Во вращающийся стальной автоклав емкостью 0,5 *л* помещали необходимое количество пирролидона и жидкой окиси этилена (в некоторых опытах с добавлением воды, метанола или H_2SO_4). Затем автоклав нагревали 10 *ч* при 200—210°. Сначала наблюдалось повышение давления до 20 *атм*, затем оно быстро падало до 3—5 *атм* и удерживалось в этом интервале в течение всего процесса. Выгруженный из автоклава продукт, представлявший обычно темно-окрашенную вязкую массу, подвергался фракционированию в вакууме.

Пример. Продукт реакции, полученный при взаимодействии 30 *г* (0,35 *мол*) пирролидона и 15 *г* (0,35 *мол*) окиси этилена (с добавлением 1 *мл* H_2O), после осушки сульфатом натрия фракционировался в вакууме, получены:

Фр. I. т. кип. 98—109° (3 *мм*); n_D^{21} 1,4705; 19,0 *г* (температура быстро повышается до 125°)

Фр. II. т. кип. 125—150° (3 *мм*); n_D^{21} 1,4930; 17,0 *г*

Фр. III. т. кип. 160—165° (3 *мм*); n_D^{21} 1,4920; 3,1 *г*

Смола 3,4 *г*

После дополнительного двукратного фракционирования из фракции I выделено 13 *г* исходного пирролидона с т. кип. 102—104° (3 *мм*), а из фракций II и III 10 *г*

Таблица

Результаты опытов по присоединению окиси этилена к пирролидону при 200—210°

№ по пор.	Соотношение пирролидон—окись этилена в *мол*	Присутствие добавок в % к пирролидону	Время нагревания в часах	Выход гидроксиэтилпирролидона в %	Количество смолы в % к массе исходных веществ
1	1 : 1	—	10	16	40
2	1 : 1	CH_3OH—3%	10	20,3	33
3	1 : 1	H_2O—3% + +2 капли H_2SO_4	10	14	25
4	1 : 1	H_2O—3%	10	18,7	11
5	1 : 1	H_2O—3%	15	18,7	23
6	1 : 1	H_2O—15%	15	13,2	13
7	1 : 2	H_2O—3%	10	44	25
8	1 : 2	H_2O—10%	10	21	16

* В выполнении экспериментальной части принимали участие лаборант Т. Я. Липняк и студент ЛГУ Т. Т. Думпис.

N (β-гидроксиэтил)-пирролидона с т. кип. 140—142° (3 *мм*);, n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,1435; выход 24,5%. Литературные данные [5]: т. кип. 140—142° (3,5 *мм*). Найден процент активного водорода (по Церевитинову) 0,68; 0,67; вычислено 0,77.

Результаты других опытов сведены в таблицу.

К раствору 28,5 *г* полученного гидроксиэтилпирролидона в 25 *мл* бензола прибавлялись при перемешивании и охлаждении 26 *г* $SOCl_2$ (температура не превышает 15°). После стояния в течение ночи и отгонки растворителя при фракционировании получено 29,9 *г* (выход 90%) N(β-хлорэтил) пирролидона с т. кип. 107° (4 *мм*), который после второй перегонки обладал т. кип. 97° при (2 *мм*); n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 1,1932; найдено *MR* 36,08; вычислено *MR* 36, 53. Литературные данные: т. кип. 115—116° (5 *мм*).

Определение содержания хлора: навеска хлорэтилпирролидона (0,2—0,25 *г*) кипятилась с 20 *мл* 10%-ной NaOH 1 час, затем нейтрализовалась прибавлением 20 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и титровалась на Cl′ по методу Фольгарда

Найдено %: Cl 24,28; 24,26

$C_6H_{18}OCl$. Вычислено %: Cl 24,04

ВЫВОДЫ

1. Изучалась реакция конденсации окиси этилена с пирролидоном. Показано, что при этом образуется N(β-гидроксиэтил)-пирролидон.

2. С целью доказательства строения N(β-гидроксиэтил)-пирролидон переведен в хлорэтилпирролидон взаимодействием с хлористым тионилом. Выход хлорэтилпирролидона ∼90%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро и Ф. П. Сидельковская,, Изв. АН СССР, ОХН **1958**, 69.
2. W. Liegenbein, W. Franke, Ber. **90**, 2291 (1957).
3. Ф. Г. Пономарев, Бюллетень ВХО им. Менделеева, № 5, 33, 1941; тр. Воронежского ун-та **17**, 113, 1950.
4. Gabriel, Ohle, Ber. **50**, 820.
5. B. Puetzer, L. Katz, L. Horwitz, J. Am. Chem. Soc. 74, 4959 (1952).
6. P. H. Hermans, J. Appl. Chem., № 9, 493 (1955).

Б. Н. ДОЛГОВ, Ю. И. ХУДОБИН и Н. П. ХАРИТОНОВ

РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ТРИАЛКИЛ-, ТРИАРИЛСИЛАНОВ С ОКСИ-, ОКСО- и ПОЛИОКСИОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В литературе имеются сведения о возможности конденсации триалкилсиланов с одноатомными спиртами и аминами под действием малых количеств щелочных металлов [1,2], а также с монокарбоновыми кислотами под действием смеси йода и алюминия [3]. Нами разработан общий метод введения триалкил(триарил)силоксигрупп в любые органические молекулы, содержащие окси-, оксо- и полиоксигруппы. Для этой цели пригодны галогениды различных металлов, что в литературе не освещено. Наилучшие результаты получаются с добавками 0,1—3% (от триалкил-, триарилсилана)-галогенидов металлов Ni, Co, Cr, Ge, Zn, Sn и др.

Реакции осуществляются простым нагреванием смеси исходных компонентов, без образования побочных продуктов, с выходом до 90—95% от теорет. и легко контролируются скоростью и количеством выделяющегося водорода. Процесс протекает по простейшим схемам:

$$R_3SiH + HOR' \rightarrow R_3SiOR' + H_2$$

$$2R_3SiH + HO-C_6H_4-OH \rightarrow R_3SiO-C_6H_4-OSiR_3 + 2H_2$$

Таблица

Физико-химические свойства, выходы и данные анализа триалкилсилилпроизводных некоторых окси-, оксо- и полиоксисоединений

№ по пор.	Наименование соединения	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR вычислено по Фогелю [4]		Анализ в %						Молярное соотношение триалкилсилана к органич. соединению	Катализатор	Количество катализатора в мол. % к триалкилсилану	Время реакции в минутах	Выход конечн. продуктов в %
							Si		C		H						
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено					
1	Метилдиэтил-н. бутоксисилан	172,2(761,1)	0,8060	1,4125	53,89	54,25	15,85; 15,97	16,11	61,81; 62,15	62,00	12,80; 12,80	12,78	0,1 : 0,2	$ZnCl_2$	1,5	30	86
2	Этилди-н.бутилфеноксисилан	291,6 (760)	0,9074	1,4830	83,24	83,03	10,61; 10,67	10,62	—	—	—	—	0,12 : 0,1	$GeCl_4$	4,2	30	93
3	Этилди-н.бутилсилоксигваякол	170 (4)	0,9440	1,4854	89,48	89,46	9,73; 9,67	9,54	—	—	—	—	0,12 : 0,1	$NiCl_2$	6,4	100	90
4	Метилди-н.бутилсилокситимол	152 (5)	0,8924	1,4800	97,59	—	9,12; 9,14	9,16	—	—	—	—	0,12 : 0,1	$SnCl_2$	4,4	285	90
5	Этилди-н.бутилсилоксиборнеол	185,5 (5)	0,8936	1,4643	100,32	—	8,62; 8,70	8,65	—	—	—	—	0,12 : 0,1	$NiCl_2$	6,4	100	93
6	Метилди-н.бутил-α-нафтоксисилан	194 (9)	0,9659	1,5330	96,30	—	9,38; 9,44	9,35	—	—	—	—	0,12 : 0,1	$SnCl_2$	4,4	180	90
7	Метилди-н.бутил-β-нафтоксисилан	183 (4)	0,9635	1,5334	96,86	—	9,46; 9,43	9,35	—	—	—	—	0,12 : 0,1	$SnCl_2$	4,4	150	92
8	Этилдиизобутилсилокси-1,2-крезол	140,5 (6)	0,9088	1,4846	87,67	87,67	10,05; 10,12	10,08	—	—	—	—	0,12 : 0,1	$SnCl_2$	4,4	1785	86
9	Метаметилдиизоамилкрезоксисилан	293,2(751,1)	0,8876	1,4740	92,74	92,32	9,79; 9,89	9,61	74,20; 74,41	73,90	11,01; 11,16	11,03	0,12 : 0,1	$SnCl_2$	4,4	130	99
10	Параэтилдиизоамилкрезоксисилан	316,5(756,4)	0,8938	1,4773	96,97	96,97	9,09; 9,05	9,16	—	—	—	—	0,12 : 0,1	$NiCl_2$	6,4	9	94
11	1,2-Бис(этилди-н.бутилсилокси)бензол	253 (7)	0,9151	1,4810	139,71	139,87	12,49; 12,43	12,46	—	—	—	—	0,12 : 0,05	$NiCl_2$	3,2	40	97
12	1,3-Бис(этилди-н.бутилсилокси)бензол	211,5 (3)	0,9136	1,4800	140,19	139,87	12,40; 12,49	12,46	69,05; 68,88	69,26	11,09; 11,29	11,18	1,1 : 0,5	$SnCl_2$	0,53	155	96
13	1,4-Бис(этилди-н.бутилсилокси)бензол	221 (3)	0,9131	1,4795	140,14	139,87	12,50; 12,45	12,46	—	—	—	—	1,1 : 0,5	$CoCl_2$	0,35	720	89
14	1,3,5-Трис(этилди-н.бутилсилокси)бензол	264 (1) 432 (760)	0,9148	1,4769	196,79	196,72	13,30; 13,25	13,22	68,11; 68,17	67,85	11,49; 11,51	11,39	1,0 : 0,3	$NiCl_2$	0,77	60	94
15	Метилди-н.бутилсилиловый эфир 2,4-бис(метилди-н.бутилсилокси)-1-бензойной кислоты	300 (5,5)	0,9420	1,4785	—	—	13,62; 13,72	13,52	—	—	—	—	0,2 : 0,05	$NiCl_2$	1,9	20	96
16	Три-н.бутилсилокси-1,4-хлорбензол*	196 (3)	0,9688	1,4892	97,46	97,16	8,65; 8,68	8,59	—	—	—	—	0,06 : 0,05	$SnCl_2$	4,4	38	98
17	Этилди-н.бутилсилокси-1,4-бромбензол**	194 (3)	1,1168	1,5015	90,74	90,71	8,15; 8,20	8,17	—	—	—	—	0,06 : 0,05	$SnCl_2$	4,4	55	97
18	Этилди-н.бутилсилокситрибромбензол***	260 (9)	1,4783	1,5458	—	—	5,59; 5,68	5,60	—	—	—	—	0,16 : 0,05	$SnBr_2$	1,83	180	96

* Вычислено Cl 10,84%; найдено Cl 11,00; 10,85%.
** Вычислено Br 23,27%; найдено Br 23,20; 23,36%.
*** Вычислено Br 47,83%; найдено Br 47,90; 47,65%.

$$3R_3SiH + HO-C_6H_3(OH)-OH \rightarrow R_3SiO-C_6H_3(OSiR_3)-OSiR_3 + 3H_2$$

$$R_3SiH + HO-C_6H_4-X \rightarrow R_3SiO-C_6H_4-X + H_2,$$

где X = F, Cl, Br, J и т. д.

В таблице приведены физико-химические свойства, выходы и данные анализа триалкилсилилпроизводных некоторых окси-, оксо- и полиоксисоединений. Детальные исследования реакций каталитической дегидроконденсации триалкил(триарил)силанов с органическими окси-, оксо- и полиоксисоединениями будут опубликованы в следующих сообщениях. Приводим описание типичных опытов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,3,5-трис(этилди-н.бутилсилокси)бензола. Смесь 293 *г* (1,7 *мол*) этилди-н. бутилсилана, 63 *г* 1,3,5-триоксибензола и 0,5 *г* (0,0039 *мол*) безводного хлористого кобальта нагревалась до полного прекращения выделения водорода (7 *ч*) при 145—165°. Перегонка продуктов реакции дала 299,6 *г* 1,3,5-трис(этилди-н.бутилсилокси)бензола с т. кип. 287—289° (4 *мм*), т. е. 94% от теорет. После вторичной перегонки 1,3,5-трис(этилди-н.бутилсилокси)бензол имел т. кип. 283° (3 *мм*); d_4^{20} 0,9148; n_D^{20} 1,4769.

Синтез этилди-н.бутилсилокситрибромбензола. 10,3 *г* (0,06 *мол*) этилди-н. бутилсилана, 16,5 *г* (0,05 *мол*) трибромфенола и 0,2 *г* (0,0011 *мол*) безводного бромистого олова нагревались до полного прекращения выделения водорода (3 *ч*) при 210—240°. Перегонка продуктов реакции дала 24 *г* этилди-н. бутилсилокситрибромбензола с т. кип. 259—262° (9 *мм*), т. е. 96% от теорет. После вторичной перегонки этилди-н.бутилсилокситрибромбензол имел т. кип. 261° (9 *мм*); d_4^{20} 1,4783; n_D^{20} 1,5458

ВЫВОДЫ

1. Разработан общий каталитический метод получения триалкил-триарилсилилпроизводных органических окси-, оксо- и полиоксисоединений.
2. Найдено, что лучшими катализаторами для этих реакций являются галогениды металлов Ni, Co, Cr, Ge, Zn, Sn. Синтезировано с выходом до 95% от теорет. 18 триалкилсилилпроизводных окси-, оксо- и полиоксисоединений и определены их физико-химические свойства.
3. Установлено, что ряд триалкил-, триарилсилилпроизводных органических окси- и полиоксисоединений застывает ниже —50° и кипит без разложения выше 500° (760 *мм*). Эти соединения могут быть использованы в качестве теплоносителей

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
30. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ 24, 1178 (1954).
2. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ 24, 678 (1954).
3. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ 24, 861 (1954).
4. A. J. Vogel, I. Chem. Soc. 1948 1833, A. J. Vogel, W. T. Cresswell, G. Jeffery, J. Leicester, J. Chem. Soc. 1952, 514.

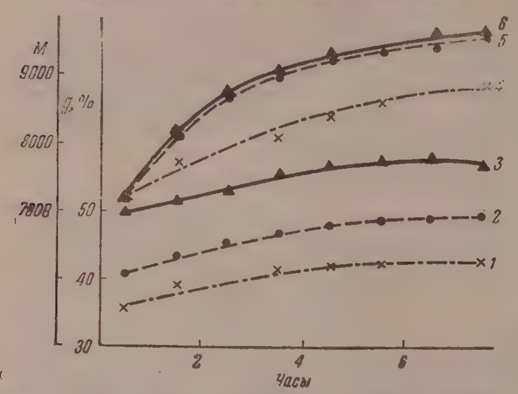
В. М. ХАРИТОНОВ, Т. М. ФРУНЗЕ и В. В. КОРШАК

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 5. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ ИЗ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАММОНИЙ-АЗЕЛАИНАТА И ε-КАПРОЛАКТАМА

Ранее были изложены полученные нами результаты изучения кинетики поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината и гексаметилендиаммонийазелаината [1], кинетики полимеризации ε-капролактама [2], а также кинетики образования смешан-

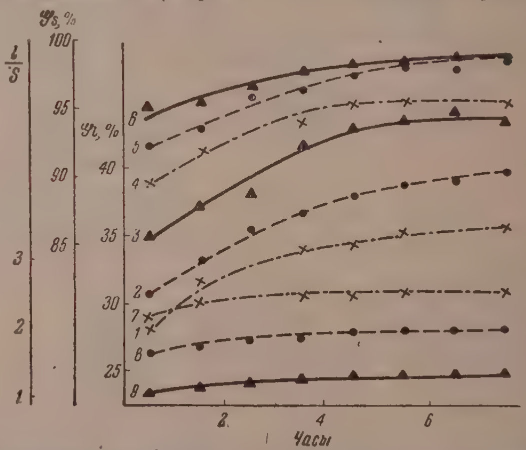
ных полиамидов из солей гексаметилендиамина с азелаиновой и адипиновой кислотами [3]. В настоящей работе исследована кинетика реакции образования смешанных полиамидов из гексаметилендиаммонийазелаината и ε-капролактама. Реакция проводилась по описанной ранее методике [1] в растворе трикрезола при температуре 205° и общей концентрации исходных растворов мономеров, равной 32,37%. Полученные результаты показаны на фиг. 1—3. С течением времени наблюдается увеличение выхода сополимера и его молекулярного веса (фиг. 1). При этом большое влияние оказывает соотношение исходных веществ в реакционной смеси. Так, изменение молярного соотношения ε-капролактама и гексаметилендиаммонийазелаината (соли АзГ) от 7 : 1 до 3 : 1, т. е. повышение содержания соли АзГ увеличивает выход и молекулярный вес получаемого полиамида. ε-Капролактам реагирует значительно медленнее, чем соль АзГ. Через 2 ч ε-капролактам вступает в реакцию в количестве 30—35%, а соль АзГ— свыше 90% (фиг. 2).



Фиг. 1. Изменение выхода (g) и молекулярного веса (M) сополимера в процессе совместной поликонденсации соли АзГ и ε-капролактама при различных соотношениях ε-капролактам/соль АзГ (φ): *1*, *4* — соответственно g и M при $\varphi = 7$; *2*, *5* — соответственно g и M при $\varphi = 5$; *3*, *6* — соответственно g и M при $\varphi = 3$

На первых этапах реакции при большей скорости взаимодействия соли АзГ наблюдается увеличение количества ε-капролактама, вступающего в реакцию. При этом содержание остатков соли АзГ и ε-капролактама в полимере в процессе реакции также меняется существенным образом. Особенно это заметно при сравнении продуктов, полученных при разных соотношениях исходных веществ. Вначале сополимер содержит в своем составе большее количество остатков соли АзГ, а затем в ходе процесса в нем увеличивается количество остатков ε-капролактама до состояния, соответствующего равновесию при данном соотношении исходных веществ (фиг. 2).

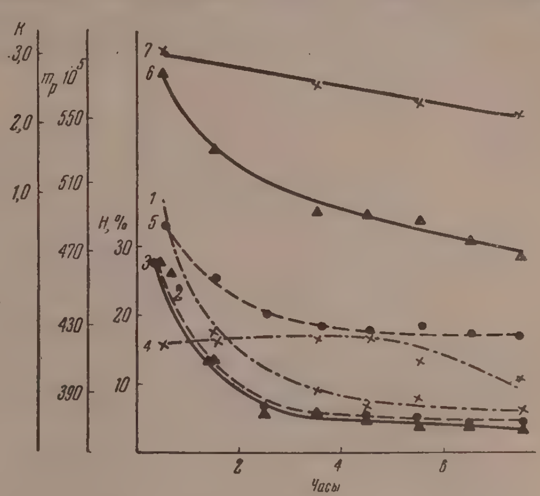
В процессе реакции количество низкомолекулярных продуктов убывает, причем содержание этих продуктов в сополимере зависит от количества соли АзГ в исходной смеси, так как чем больше ее содержится, тем меньшее количество низкомолекулярных продуктов образуется в результате реакции (фиг. 3). Рост полиамидных цепей происходит двумя путями: путем взаимодействия растущих цепей с молекулами исходных веществ и путем конденсации полиамидных молекул друг с другом. На первых этапах реакции имеет место увеличение количества молей полиамида, а затем наблюдается его падение, которое показывает, что реакция взаимодействия молекул полиамида друг с другом играет существенную роль в общем ходе процесса уже начиная с первых его этапов. Это находит свое выражение как в быстром уменьшении содержания количества растворимых продуктов, так и в уменьшении числа молей полиамида в процессе реакции (фиг. 3). При этом коэффициент полидисперсности образующегося полиамида непрерывно уменьшается в процессе реакции, что также служит показателем повышения однородности полиамида в смысле накопления макромолекул, близких



Фиг. 2. Изменение в ходе реакции количества вступивших в реакцию ε-капролактама (Gl), соли АзГ (Gs) и соотношения этих продуктов в сополимере (l / s) при различных соотношениях исходных веществ (φ): *1*, *4*, *7* — соответственно Gl, Gs и l / s при $\varphi = 7$; *2*, *5*, *8* — соответственно Gl, Gs и l / s при $\varphi = 5$; *3*, *6*, *9* — соответственно Gl, Gs и l / s при $\varphi = 3$

по своим размерам. Это служит также показателем наличия деструктивных и обменных реакций, которые являются характерными для процесса поликонденсации [4].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что оба исходных компонента вступают в реакцию с различной скоростью. Соль АзГ, которая имеет меньшую энергию активации, вступает в реакцию быстрее, чем ε-капролактам, имеющий более высокую энергию активации [1, 2]. Соль АзГ одновременно с этим является также активатором процесса полимеризации ε-капролактама. Поэтому количество ε-капролак-



Фиг 3. Изменение содержания спирторастворимых низкомолекулярных соединений (H) в сополимере и количества молей полиамида (m_p) в процессе сополиконденсации при различных молярных соотношениях ε-капролактам/соль АзГ (φ) в исходной смеси: *1*, *4* — соответственно H и m_p при $\varphi = 7$; *2*, *5* — соответственно H и m_p при $\varphi = 5$; *3*, *6* — соответственно H и m_p при $\varphi = 3$; *7* — изменение коэффициента полидисперсности сополимера при $\varphi = 7$

тама, вступающего в реакцию в первой фазе, зависит также от количества соли АзГ. Рост макромолекул полиамида на первом этапе реакции происходит одновременно как за счет взаимодействия соли АзГ и ε-капролактама, так и за счет взаимодействия уже образовавшихся макромолекул друг с другом. По мере углубления процесса первый тип реакции отступает на второй план, и на первый план все больше и больше выходит второй тип реакции.

Одновремено с ростом цепи все большее и большее значение начинают играть обменные реакции макромолекул друг с другом, а также с молекулами исходных продуктов. Эти реакции приводят к тому, что образующийся сополимер все больше обогащается остатками ε-капролактама и в конце концов получается продукт, в котором соотношение исходных веществ соответствует первоначально взятому составу реакционной смеси, что было показано при проведении реакции без растворителя, когда мы получали полиамид с выходом до 99%, содержавший исходные вещества в тех же соотношениях, какие были взяты в исходной смеси.

Полученные результаты подтверждают правильность высказанного нами [3, 5] ранее положения о том, что конечный состав смешанного полиамида определяется не кинетикой процесса, как это имеет место при радикальной полимеризации, а соотношением исходных веществ и условиями достижения равновесия.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при совместной поликонденсации гексаметилендиаммонийазелаината и ε-капролактама в первую очередь вступает в реакцию полиамидирования более активный компонент — гексаметилендиаммонийазелаинат и лишь на последних этапах реакции состав исходной реакционной смеси и образующегося полиамида становится одинаковым.

2. Показано, что в процессах образования смешанных полиамидов состав образующихся полимеров на конечных стадиях процесса определяется соотношением исходных веществ, а не кинетикой отдельных этапов процесса.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР и
Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступило
8. VIII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1002.
2. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1134.
3. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1136.
4. В. В. Коршак и В. А. Замятина, ДАН 59, 909 (1948).
5. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 563.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ТРИС (ТРИАЛКИЛСИЛИЛ) ФОСФИТЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Кремнеорганические эфиры кислородных кислот пятивалентного фосфора хорошо изучены. Соответствующие производные трехвалентного фосфора, напротив, совершенно неизвестны. Нами разработаны два метода синтеза соединений этого типа — трис(триалкилсилил)фосфитов.

Первый из них основан на реакции PBr_3 с триалкилалкоксисиланами

$$3R_3SiOR' + PBr_3 \rightarrow (R_3SiO)_3P + 3R'Br.$$

Синтез осуществляется простой перегонкой смеси PBr_3 с избытком триалкилалкоксисилана, в которой растворен катализатор (0,5—0,6 мол. % $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_2$ и т. п.). При этом отгоняется 75—100% теоретического количества $R'Br$, после чего фракционированной перегонкой выделяется трис(триалкилсилил)фосфит (выход около 30%.

Другой метод основан на расщеплении гексаалкилдисилоксанов, взятых в значительном избытке, тригалогенидами фосфора в присутствии вышеуказанных катализаторов:

$$3R_3SiOSiR_3 + PX_3 \rightarrow (R_3SiO)_3P + 3R_3SiX,$$

которое осуществляется аналогичным образом. В случае PBr_3 выходы трис(триалкилсилил)фосфитов составляют 25—30%.

Обе новые реакции, физические и химические свойства трис(триалкилсилил)фосфитов и их колебательные спектры будут в ближайшее время нами подробно освещены.

М. Г. Воронков
и Ю. И. Скорик

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
24. X. 1957

Глубокоуважаемый редактор!

На основании изучения инфракрасных спектров соединений типа R — Li и R — O — Li нами было обнаружено явление образования межмолекулярной литиевой связи $\ldots \overset{-\delta}{C} — \overset{+\delta}{Li} \ldots \overset{-\delta}{C} — \overset{+\delta}{Li} \ldots$ и $\ldots \overset{-\delta}{O} — \overset{+\delta}{Li} \ldots \overset{-\delta}{O} — \overset{+\delta}{Li} \ldots$ Сопоставление спектров паров, растворов и порошков в вазелиновом масле, а также анализ форм колебаний молекул позволили определить частоты валентных колебаний групп C — Li свободных и участвующих в образовании литиевой связи (таблица).

Таблица

Соединение	$\nu_{C-Li(O-Li)}$ (своб.) *см*$^{-1}$	$\nu_{..C-Li..}$ $_{..(..O-Li)}$ (ассоц.) *см*$^{-1}$	$\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$ %
CH_3Li (пары)	1052 ср.	—	—
то же (крист.)	1060 ср.	820 с. ш.	19
C_2H_5Li (пары)	1061 с.	—	—
то же (крист.)	1056 с.	882 с. ш.	16
то же + бензол (0,8 *N*)	1050 сл.	918 с. ш.	
		875 ср.	12
то же + бензол (0,1 *N*)	1050 сл.	920 ср.	
		875 ср.	12
то же + гексан (1 *N*)	1052 с.	915 ср.	13
то же + гексан (0,27 *N*)	1058 ср.	—	—
C_6H_5Li (пары)	1029 с.		
	1045 ср.	—	—
то же (крист.)	1039 с.	838 с. ш.	19
$C_{12}H_{25}Li$ + гексан (0,53 *N*)	1052 ср.	927 с. ш.	12
то же + гексан (0,13 *N*)	1058 с.	930 сл.	13
p-$CH_3C_6H_4Li$ (крист.)	987 ср.	833 с. ш.	15
α-$C_{10}H_7Li$ (крист.)	940 ср.	828 с. ш.	12
CH_3OLi (крист.)	~1400 с.	840 с. ш.	35

Обозначения интенсивности полос: с. — сильная, сл. — слабая, ср. — средняя, ш. — широкая.

Межмолекулярная литиевая связь $— \overset{-\delta}{C} \ldots \overset{+\delta}{Li}$ — прочная несмотря на то, что она образуется без участия акцепторно-донорного взаимодействия. Еще более прочной является связь $— \overset{+\delta}{Li} \ldots \overset{-\delta}{O} —$. Образование прочных межмолекулярных литиевых связей является проявлением особой природы атома лития (малый радиус, сравнительно небольшой потенциал ионизации и большая возможность использовать *p*-орбиту), обеспечивающей более активное непосредственное участие его электрона в межмолекулярном взаимодействии по сравнению с атомом водорода. Молекулы R — Li ассоциированы различно в кристаллах (цепи) и растворах (циклы). Степень и характер ассоциации в растворах сильно зависят от природы растворителя.

А. Родионов, Д. Шигорин
Т. Талалаева и *К. Кочешков*

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
20.XII.1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 1

ХРОНИКА

ВЫЕЗДНАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

(г. Казань, 27—28 сентября 1957 г.)

В связи с 80-летием со дня рождения и 55-летием научной и общественной деятельности выдающегося химика-органика, действительного члена АН СССР, депутата Верховного Совета СССР, Героя Социалистического Труда, почетного члена Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, члена Президиума АН СССР, председателя Президиума Казанского филиала АН СССР Александра Ерминингельдовича Арбузова, Отделение химических наук провело выездную сессию Отделения в г. Казани.

Первое заседание сессии состоялось 27 сентября с. г. в актовом зале Казанского университета имени В. И. Ульянова-Ленина. Огромный зал Казанского университета, вмещающий до 700 человек, был переполнен. На сессию приехали ученые, работники промышленности и вузов Москвы, Ленинграда, Иркутска, Новосибирска, Свердловска, Горького, Уфы, Минска, Риги, Баку, Ташкента, Самарканда, Ростова и других городов.

Заседание открыл заместитель академика-секретаря Отделения член-корреспондент АН СССР М. М. Шемякин, который тепло приветствовал юбиляра от имени Отделения химических наук. Затем слово было предоставлено юбиляру. Свой доклад акад. А. Е. Арбузов начал словами: «В этот торжественный и знаменательный для меня день и час мне хочется кратко рассказать вам о моем путешествии в страну органических производных фосфора». В исключительно интересном, увлекательном докладе, сопровождавшемся демонстрацией опытов, он рассказал об основных этапах своего творческого пути. Перед слушателями открылись интересные страницы развития химии органических соединений фосфора. Будучи еще совсем молодым химиком, А. Е. Арбузов занялся исследованием строения фосфористой кислоты и некоторых ее органических производных. В результате нескольких лет напряженного труда ему удалось достигнуть исключительных результатов в этой области: изучая свойства полученных им впервые эфиров фосфористой кислоты с жирными радикалами, он открыл замечательную реакцию превращения полных эфиров фосфористой кислоты при действии галоидных алкилов (легче всего йодистых) в эфиры алкилфосфиновых кислот — производных пятивалентного фосфора. Как известно, в дальнейшем эта реакция получила название «перегруппировки Арбузова». Вряд ли в настоящее время найдется химик-органик, работающий в области фосфорорганических соединений, который бы не знал и не использовал в той либо иной мере эту реакцию. Большое число работ у нас и за рубежом было посвящено вопросу о механизме этой реакции.

Следующим важным этапом явились исследования так называемого хлорангидрида Бойда, начатые в 1928 г. юбиляром совместно с тогда молодым его учеником Б. А. Арбузовым. В результате этих исследований были опровергнуты взгляды Бойда на строение полученного им интересного соединения и намечено несколько новых направлений в области органических соединений фосфора. Изучение строения хлорангидрида Бойда неожиданно привело к новому, изящному методу получения свободных радикалов триарилметилового ряда. Эта реакция, сопровождающаяся изменением цвета, была продемонстрирована перед аудиторией. Исследуя реакцию получения свободных радикалов при действии триарилбромметанов на щелочные соли диалкилфосфористых кислот, А. Е. Арбузов совместно со своими учениками открыл ряд новых фосфорорганических производных — эфиров субфосфорной, пирофосфористой и пирофосфорной кислот. Многие из синтезированных соединений впоследствии нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства и медицины.

Известно, что многие органические производные пирокислот фосфора обладают эффективными инсектицидными свойствами против вредителей зерновых и плодовых культур, хлопковых полей, пастбищных клещей. Некоторые фосфорорганические соединения оказались эффективными лекарственными веществами. Синтезированный в лаборатории юбиляра «фосарбин» с большим успехом применяется в борьбе с глаукомой. Многих больных этот препарат спас от слепоты. Под руководством и при участии А. Е. Арбузова в Институте химии Казанского филиала АН СССР синтезировано множество различных фосфорорганических соединений, обладающих различными ценными свойствами; широкое внедрение некоторых из них в народное хозяйство могло бы дать

большой экономический эффект. К сожалению, промышленное производство ряда препаратов не налажено, либо налажено еще в незначительной степени. Юбиляр с горечью отметил недостатки в организации промышленного внедрения достижений науки и выразил надежду, что проведенная перестройка руководства промышленностью поможет открыть «зеленую улицу» скорейшему внедрению в народное хозяйство достижений науки. Свой доклад он закончил словами: «К настоящему моменту число моих учеников, продолжателей того научного направления, которому я посвятил всю свою жизнь, исчисляется уже десятками, вероятно, многими десятками, и это является, конечно, наградой для ученого..., мне сейчас уже трудно взбираться одному в гору, а развивать науку—это всегда значит идти в гору, и в этом трудном путешествии меня поддерживают и помогают мои ученики и сотрудники, а некоторые из них уже обогнали меня в этом путешествии. И это последнее является не просто наградой, а высшей наградой, какая может выпасть на долю ученого».

Член-корр. АН СССР М. И. Кабачник выступил с интересным докладом «Таутомерия фосфорорганических соединений». Он рассказал о той исключительной роли, которую сыграли труды А. Е. Арбузова в раскрытии сущности явления таутомерии фосфорорганических соединений. Свыше пятидесяти лет назад А. Е. Арбузов впервые поставил вопрос о таутомерии фосфорорганических соединений; уже в первых работах он показал, что фосфористая кислота и ее диалкиловые эфиры построены по типу соединений пятивалентного фосфора и высказал предположение о возможности таутомерии этих соединений. Позже А. Е. Арбузов выступил с подробным обоснованием таутомерии диалкилфосфитов и двойственной реакционной способности их металлических производных, показав, что двойственная реакционная способность металлических производных диалкилфосфористых кислот не может быть объяснена их таутомерией. Механизм этих процессов нашел объяснение в свете работ А. Н. Несмеянова о сопряжении связей и реакционной способности различных типов органических соединений. Двойственное реагирование металлических производных диалкилфосфористых кислот объясняется их способностью реагировать с перенесением реакционного центра. М. И. Кабачник сообщил также о работах, проводимых им и его сотрудниками в области таутомерии фосфорорганических соединений. Решение многих принципиальных вопросов в этой области может быть найдено на основе развитой им ранее теории кислотноосновного протолитического таутомерного равновесия. Успешному развитию этих работ способствовала предложенная ранее А. Е. Арбузовым аналогия диалкилфосфитов и кетоэнолов. В докладе были освещены также некоторые вопросы таутомерии тиофосфорорганических соединений и работы А. Е. Арбузова в области таутомерии фосфонуксусного эфира и других β-фосфонкарбонильных группировок.

Доцент Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова А. И. Разумов в своем докладе сообщил о новых работах, посвященных выяснению механизма арбузовской перегруппировки. Современные физические и химические методы исследования подтверждают двухфазность этой реакции. Докладчик подробно остановился на разборе так называемых «аномальных» случаев перегруппировки, когда в результате реакции образуются производные фосфорной кислоты, например при воздействии фосфитов на галоидокетоны. По мнению докладчика, производные фосфорной кислоты надо считать нормальными продуктами арбузовской перегруппировки, как и производные фосфиновых кислот. В зависимости от степени поляризации, а также от характера и степени сопряжения, реакция может пойти в том либо ином направлении, например:

$$(RO)_3P + X-CH_2\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=O \nearrow (RO)_3R\begin{smallmatrix} X \\ \diagup \\ \diagdown \\ CH_2COCH_3 \end{smallmatrix} \rightarrow RX + (RO)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}CH_2COCH_3$$

$$\searrow (RO)_3R\begin{smallmatrix} X \\ \diagup \\ \diagdown \\ O-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2 \end{smallmatrix} \rightarrow RX + (RO)_2-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2$$

Реакция с фосфитом в случае наличия в молекуле σ, π-сопряжения может идти либо в положение 1,2, либо в положение 1,4. В заключение доклада был приведен ряд доказательств в пользу более широкой трактовки реакции арбузовской перегруппировки, а также соображения о причинах, оказывающих влияние на скорость реакции.

На вечернем заседании проф. А. Н. Пудовик сообщил новые обширные результаты, полученные им совместно с И. В. Коноваловой, Т. М. Мошкиной и В. И. Никитиной о присоединении диалкилфосфористых и диалкилтиофосфористых кислот к непредельным циклическим кетонам, сложным эфирам циклических непредельных спиртов, диеновым системам, активированным электроотрицательной группой. Выяснен механизм основных и ряда побочных превращений, протекающих при этих реакциях.

С большим вниманием был выслушан содержательный доклад старшего научного сотрудника Казанского филиала И. Д. Неклесовой; она изложила современные

представления о механизме физиологического действия фосфорорганических соединений, указала наиболее вероятные причины широкой универсальности их действия. Одна из основных задач исследователей в этой области заключается в нахождении рациональных путей получения высокоэффективных инсектицидов с малой токсичностью по отношению к теплокровным животным и человеку. Были изложены основные положения теории фосфорилирования холинэстеразы фосфорорганическими соединениями, а также механизм действия системных инсектицидов. И. Д. Неклесова уделила много внимания связи химического строения фосфорорганических соединений с их токсическим действием. В докладе было подчеркнуто, что область применения фосфорорганических соединений непрерывно расширяется, что одно и то же соединение может быть использовано для различных целей. Только в результате тесного содружества химиков-синтетиков, биохимиков и биологов различных профилей могут быть найдены пути всестороннего использования весьма обширного и интересного класса фосфорорганических соединений.

28 сентября участники выездной сессии Отделения химических наук приняли участие в чествовании акад. А. Е. Арбузова. Торжественное собрание состоялось в Татарском театре оперы и балета им. Мусы Джалиля. В нем приняли участие ученые, представители партийных, советских, комсомольских организаций. Торжественное собрание открыл Президент Академии наук СССР акад. А. Н. Несмеянов. По поручению Президиума Верховного Совета СССР первый секретарь Татарского обкома КПСС С. Д. Игнатьев вручил академику А. Е. Арбузову орден Ленина и золотую медаль «Серп и Молот». Принимая высокую награду, А. Е. Арбузов выразил сердечную признательность Коммунистической партии и Советскому правительству и заверил, что он отдаст весь свой опыт, свои силы и знания делу процветания нашей Родины, делу укрепления мира.

С докладом о жизни и деятельности акад. А. Е. Арбузова выступил его ученик и ближайший сотрудник — проф. Г. Х. Камай.

В адрес юбиляра поступило более сотни приветственных адресов и свыше 500 телеграмм от различных учреждений, институтов, университетов, ученых Советского Союза, Китая, Франции, Англии, ГДР, ФРГ, Чехословакии, Швеции и других стран

А. Е. Арбузов всей своей жизнью показал, как можно, живя и работая на периферии, всегда находиться в центре научной жизни, в авангарде науки.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. Сообщение 2. Зависимость между составом стекол и их устойчивостью к действию щелочей 3

Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов. Твердые растворы в системе Al_2O_3—SiO_2 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, М. П. Козина и О. Д. Ульянова. Термохимическое определение энергий связей. Сообщение 1. Энергии связей Sn — C в тетраметил- и тетраэтилолове 12

А. А. Баландин, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, М. Б. Нейман и Е. И. Попов. Применение радиоуглерода для сравнения скоростей дегидрогенизации бутана и бутилена 18

Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Ж. Д. Васютина и М. Н. Кулакова. Окислительно-восстановительные системы для инициирования радикальных процессов. Сообщение 8. О механизме действия системы, содержащей этилендиамин и гидроперекиси 24

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева. Гидролиз полигалоидуглеводородов, содержащих $CHal_3$-или $CCl_2 = CH$-группу 35

А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Ф. К. Величко. Синтез и свойства трихлорметильных и γ,γ-дихлораллильных соединений ртути 40

К. А. Андрианов, С. А. Голубцов и Е. А. Семенова. О некоторых реакциях аминогруппы в триэтиламиносилане 47

В. А. Пономаренко, Ю. П. Егоров и Г. Я. Взенкова. Получение и свойства некоторых алкилсиландейтеридов 54

Е. Н. Ростовский, С. Н. Ушаков и А. Н. Баринова. О свойствах ряда сложных виниловых эфиров. Сообщение 1. О полимеризации и скорости омыления мономеров 59

М. Ф. Шостаковский и Л. И. Шмонина. Исследование радикального механизма присоединения полигалоидных соединений к винилацетату . . 64

М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро и Ф. П. Сидельковская. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 10. О реакции присоединения сероводорода к виниллактамам 68

М. И. Батуев, А. П. Мещеряков и А. Д. Матвеева. Оптическое исследование строения низших полимеров изобутилена 75

Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова. Синтез полиариленалкилов. Сообщение 2. Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с диарилалканами 85

В. В. Коршак, В. В. Голубев и Г. В. Карпова. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 6. Смешанные полиэфиры этиленгликоля и двух дикарбоновых кислот 88

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. А. Чернышев. Синтез некоторых кремнефосфорорганических соединений 96

Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный и И. Ф. Шалавина. О синтезе β-(2-тиенил)аланина 98

Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко и О. Ю. Охлобыстин. Действие триэтилалюминия и диизобутилалюминийгидрида на хлориды металлов VI группы в присутствии окиси углерода. Синтез карбонилов хрома, молибдена и вольфрама 100
Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и И. Л. Сафонова. Гидрирование фенилциклопропана в присутствии палладиевой и платиновой черни 102
А. И. Шатенштейн, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева, И. В. Гостунская и Б. А. Казанский. О каталитических реакциях на поверхности твердых амидов кальция и калия 104
А. П. Мещеряков и Л. В. Петрова. Синтез кетокислот из эфиров монохлорангидридов двухосновных кислот и олефинов 106
М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов и А. П. Алимов. Синтез сложного дивинилового эфира винной кислоты 108
М. Ф. Шостаковский и Л. И. Шмонина. К вопросу о получении гексахлорбутадиена 109
М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 11. Конденсация окиси этилена с лактамами 111
Б. Н. Долгов, Ю. И. Худобин и Н. П. Харитонов. Реакции каталитической дегидроконденсации триалкил-, триарилсиланов с окси-, оксо- и полиоксиорганическими соединениями 113
В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 5. Исследование кинетики образования смешанных полиамидов из гексаметилендиаммонийазелаината и ε-капролактама 115

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

М. Г. Воронков и Ю. И. Скорик. Трис(триалкилсилил)фосфиты . . . 119
А. Родионов, Д. Шигорин, Т. Талалаева и К. Кочешков 120

ХРОНИКА

Выездная сессия Отделения химических наук Академии наук СССР 121

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

V. S. Molchanov and N. E. Prikhid'ko. Corrosion of Silicate Glasses by Means of Alkali Solutions. 2. Dependence of Glasses Duration to Alkali Attack on the Composition of These Glasses 3

N. A. Toropov and F. Ya. Galakhov. Solid Solutions in the System Al_2O_3 — SiO_2 8

PHYSICAL CHEMISTRY

A. A. Balandin, E. I. Klabunovsky, M. P. Kozina and O. D. Ulyanova. Thermochemical Determination of Bond Energies. 1. Tin-Carbon Bond Energies in Tetramethyl- and Tetraethyltin 12

A. A. Balandin, O. K. Bogdanova, G. V. Issagulyants, M. B. Neiman and E. I. Popov. Application of Labeled Carbon for Comparing the Rates of Butane and Butylene Dehydrogenation 18

G. P. Belonovskaya, B. A. Dolgoplosk, Zh. D. Vasiutina and M. N. Kulakova. Redox Systems for Initiating Radical Processes. 8. On the Mechanism of the Effect of System Containing Ethylenediamine and Hydroperoxides 24

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

R. Kh. Freidlina and E. I. Vasilieva. Hydrolysis of Polyhalocarbons Containing $CHal_3$- or $CCl_2{=}CH$- 35

A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina and F. K. Velichko. Synthesis and Properties of Trichloromethyl and γ,γ-Dichloroallyl Mercury Compounds 40

K. A. Andrianov, S. A. Golubtsov and E. A. Semenova. Concerning Some Reactions of the Amino-group in Triethylaminosilane 47

V. A. Ponomarenko, Yu. P. Egorov and G. Ya. Vzenkova. Preparation and Properties of Some Alkylsilanedeuterides 54

E. N. Rostovsky, S. N. Ushakov and A. N. Barinova. On the Properties of a Number of Vinyl Esters. 1. Polymerization and the Rates of Monomers' Saponification 59

M. F. Shostakovsky and L. I. Shmonina. Studies of the Radical Mechanism of Polyhalogen Compounds Addition to Vinylacetate 64

M. F. Shostakovsky, E. S. Shapiro and F. P. Sidelkovskaya. Studies in the Field of Lactones and Lactames. 10. On the Addition of Hydrogen Sulphide to Vinyllactames 68

M. I. Batuev, A. P. Meshcheryakov and A. D. Matveeva. Optical Investigation of the Composition of the Lower Isobutylene Polymers . . 75

G. S. Kolesnikov, V. V. Korshak and T. V. Smirnova. Synthesis of Polyarylenalkyls. 2. Polycondensation of 1,2-Dichloroethane with Diarylalkanes 85

V. V. Korshak, V. V. Golubev and G. V. Karpova. On Heterogeneous Chain Polyesters. 6. Mixed Polyesters of Ethylene Glycol and Two of Dicarboxylic Acids 88

SHORT COMMUNICATIONS

E. A. Chernyshev. Synthesis of Some Silicophosphororganic Compounds 96

Ya. L. Goldfarb, B. P. Fabrichnyi and I. F. Shalavina. On the Synthesis of β-(2-Thienyl)-alanine 98

L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko and O. Yu. Okhlobystin.

Effect of Triethylaluminium and Di-isobutylaluminium Hydride on Chlorides of Metals (VI Group) in Presence of Carbon Monoxide. Synthesis of Chromium, Molybdenum and Tungsten Carbonyls 100
B. A. Kazansky, M. Yu. Lukina and I. L. Safonova. Hydrogenation of Phenylcyclopropane in Presence of Palladous and Platinic Blacks 102
A. I. Shatenshtein, Yu. G. Dubinsky, E. A. Yakovleva, I. V. Gostunskaya and B. A. Kazansky. Some Catalytic Reactions on Solid Surfaces of Calcium and Potassium Amides 104
A. P. Meshcheryakov and L. V. Petrova. Synthesis of Keto-acids from Esters of Dicarboxylic Acid Monochlorides and Olefines 106
M. F. Shostakovsky, A. M. Khomutov and A. P. Alimov. Synthesis of Divinyl Tartrate 108
M. F. Shostakovsky and L. I. Shmonina. Concerning Production of Hexachlorobutadiene 109
M. F. Shostakovsky and F. P. Sidelkovskaya. Studies in the Field of Lactones and Lactames. 11. Condensation of Ethylene Monoxide with Lactames 111
B. N. Dolgov, Yu. N. Khudobin and N. P. Kharitonov. Reactions of Catalytic Dehydrocondensation of Trialkyl-, Triarylsilanes with Oxi-, Oxo-, and Polyoxiorganic Compounds 113
V. M. Kharitonov, T. M. Frunze and V. V. Korshak. Studies in the Field of Heterogeneous Chain Polyamides. 5. Kinetics of the Formation of Mixed Polyamides from Azelaic Acid-Hexamethylenediammonium and ε-Caprolactame 115

LETTERS TO THE EDITOR

M. G. Voronkov and Yu. I. Skorik. Tris-(trialkylsilil)phosphites . . . 119
A. Rodionov, D. Shigorin, T. Talalaeva and K. Kocheshkov 120

CHRONICLE

The Out Session of the Department of Chemical Sciences of the Academy of Sciences of the USSR 121

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи на русском и английском языках; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 *см* с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журналов должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отдельных листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

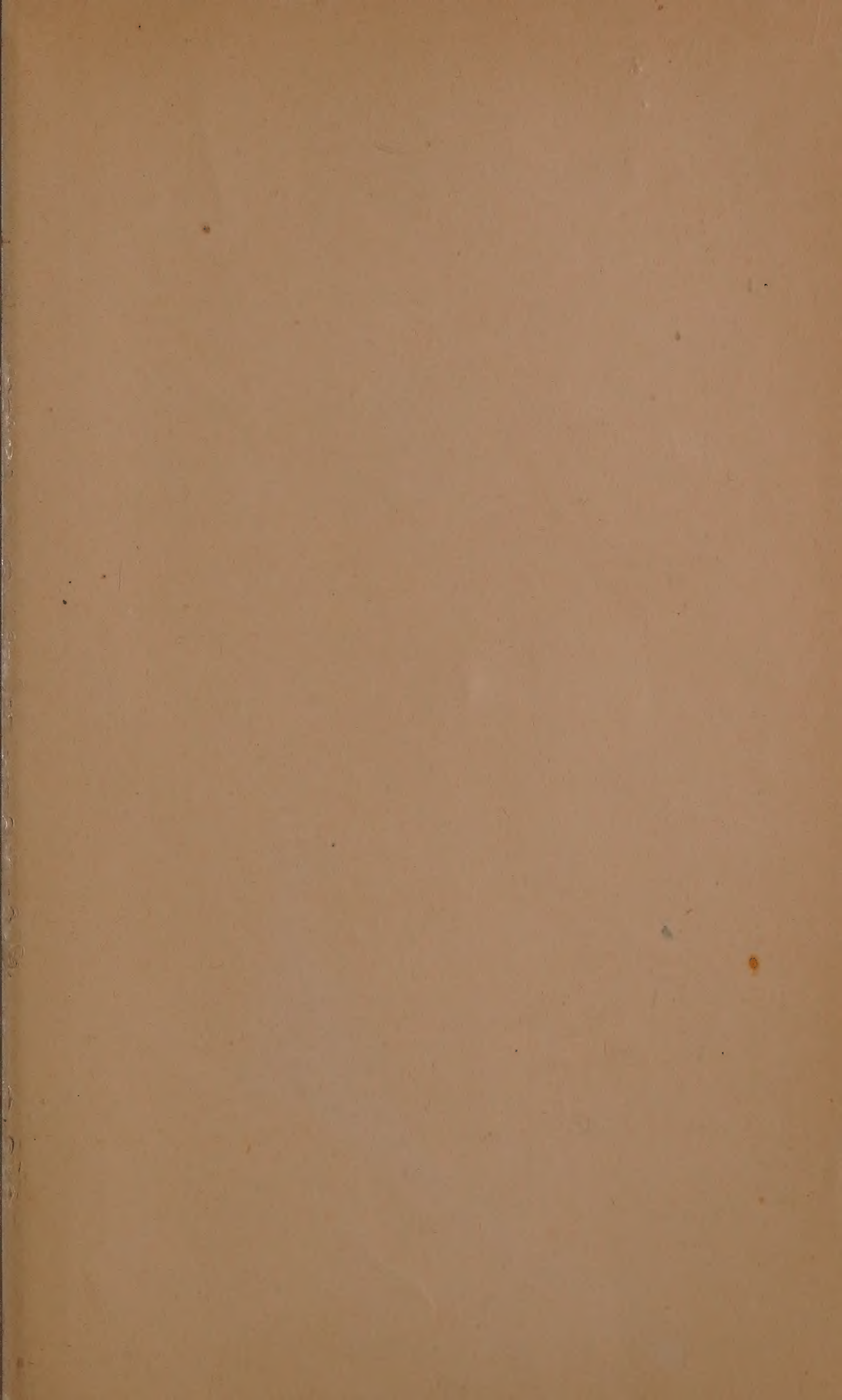
10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

1. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.



Цена 10 р. 50 к.